

## 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](http://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](http://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](http://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.



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





# Capítol 3

## Anàlisi comparativa de la duresa, la resistència al desgast i la fricció

### 3.1 Introducció

En l'anterior capítol 2 s'ha dut a terme l'avaluació de la duresa, la resistència al desgast i la fricció dels dipòsits de NiP i els seus compòsits mitjançant assaigs de microduresa Vickers i *pin-on-disc*. Cal dir que la caracterització d'aquestes propietats no va ser gens trivial ja que, tot i que la teoria i la metodologia d'assaig estan ben estudiades i establertes pels materials massics, el fet de treballar amb recobriments posava de manifest tot un seguit de problemes i inconvenients als quals es va haver de fer front.

El comportament dels materials en relació amb la duresa, la resistència al desgast i la fricció depèn, entre d'altres, del tipus de contacte, la càrrega aplicada, la temperatura i la geometria del sistema [188]. Per tant, aquestes propietats són essencialment intrínseques del mètode utilitzat per a la caracterització del material. Les dificultats esmentades en fer les primeres mesures van motivar l'aplicació d'altres mètodes d'assaig diferents (la indentació instrumentada, la microabradió, la microscòpia de forces atòmiques (AFM), etc.) per tal d'establir la seva idoneïtat en l'estudi dels recobriments.

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts per diferents tècniques i gràcies a la col·laboració amb d'altres grups de recerca més focalitzats en l'àmbit de la ciència dels materials i la caracterització de propietats mecàniques i tribològiques. El plantejament es basa en l'assaig dels dipòsits de NiP i els seus compòsits amb l'objectiu de:

- Fer una anàlisi comparativa sobre les diferències que hi ha entre els diferents mètodes i el tipus d'informació que proporcionen.
- Comprovar quin tipus de comportament tenen els dipòsits en cada cas.

### 3.1.1 Inconvenients en la caracterització de la duresa, el desgast i la fricció de recobriments compòsits

A grans trets, la determinació de la duresa, el desgast o la fricció d'un material es basa en l'aplicació d'una càrrega sobre la superfície a estudiar i la mesura de la penetració o el dany produïts. Segons això, els principals inconvenients en l'assaig de recobriments compòsits són: la influència del substrat en la resposta, condicionada pel gruix del mateix dipòsit, i la representativitat de l'àrea assajada, condicionada per la mida i distribució de partícules al dipòsit.

#### 3.1.1.1 La influència del substrat i el gruix del recobriment

Un recobriment pot tenir un gruix des de pocs nanòmetres fins a varis mil·límetres en funció del mètode d'obtenció i la seva aplicació. En termes d'assaig de duresa i desgast, un recobriment homogeni gruixut es pot tractar com si fos un material massic (*bulk*). En canvi, els recobriments prims presenten una problemàtica particular a l'hora de ser assajats contra el desgast, perquè cal separar la contribució del recobriment i del substrat en els resultats obtinguts (Figura 3.1) [189-192]. L'ús dels termes "prim" i "gruixut" en l'àmbit de les propietats mecàniques i tribològiques presenta una ambigüïtat respecte el seu ús en d'altres àmbits on, per exemple, s'entén per recobriment prim (o capa prima) aquell que té un gruix de fins a pocs micròmetres [193]. Cal tenir present durant la lectura d'aquest capítol, que el terme "prim" està relacionat amb el comportament mecànic i tribològic del dipòsit en qüestió (NiP, NiP/SiC, NiP/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), encara que pel seu gruix (entre 5 i 30 µm) no se'l classifiqui com a capa prima.

La problemàtica de la contribució del substrat en assaigs de duresa i desgast es pot resoldre mitjançant l'aplicació d'una càrrega prou petita que minimitzi la influència del substrat. En aquest sentit, la normativa estàndard classifica el rang d'assaig en tres categories, segons la magnitud de la càrrega aplicada i/o la penetració produïda (Taula 3.1). Aquesta normativa fa referència a la determinació de la duresa dels materials però, per analogia, es pot estendre a la resistència al desgast. Així, s'indica que, per tal d'obtenir un valor intrínsec del recobriment, el seu gruix ha de ser, com a mínim, 10 vegades més gran que la profunditat de la indentació (o del dany produït) o bé 3 vegades el diàmetre de l'empremta. Per evitar que les mesures individuals s'interfereixin les unes a les altres, la distància entre elles ha de ser, com a mínim, 5 vegades el diàmetre de l'empremta més gran (Figura 3.2) [194]. D'aquesta manera, cal escollir aquell equipament que treballi en el rang de càrrega aplicada adequat per produir una indentació (o un dany) que compleixi aquests requisits. Això pot conduir a la generació d'indentacions petites difícils d'observar per microscòpia òptica i, en el cas del desgast, a petites variacions de massa. En aquests casos cal dissenyar nous mètodes on la duresa i el desgast es determinin d'una manera acurada.

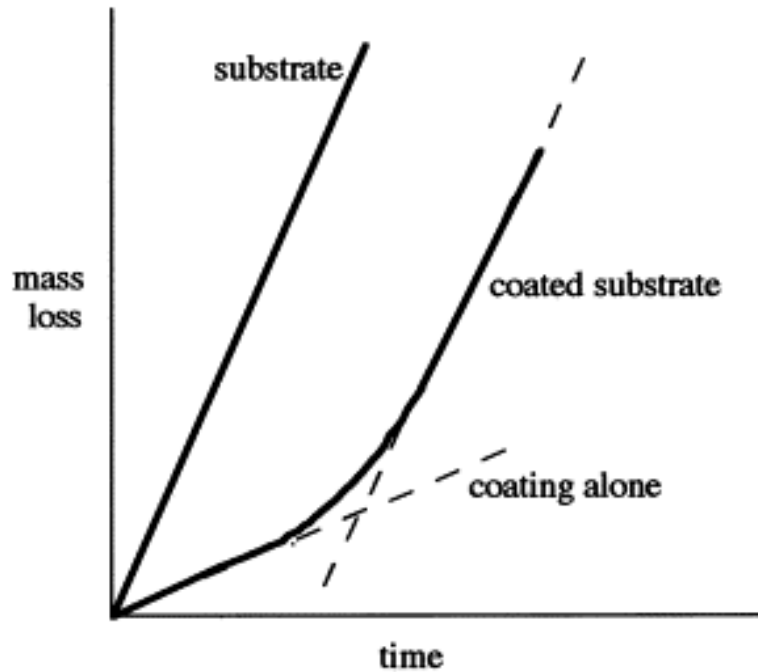


Figura 3.1. Comparació de la resposta d'una mostra recoberta i del substrat sense recobrir en un assaig de desgast. El recobriment és penetrat de manera desigual i la seva pèrdua de massa conté la contribució tant del substrat com del mateix recobriment [193].

Escala	Força / $F$ Profunditat d'indentació / $h$
Macro	$2 < F < 30\,000\text{ N}$
Micro	$2\text{ N} > F; h > 0,0002\text{ mm}$
Nano	$h < 0,0002\text{ mm}$

Taula 3.1. Rangs de mesura de duresa [194].

Si no és possible de modificar la càrrega aplicada (els equips convencionals acostumen a treballar en el rang macro, de gran aplicació a la indústria), es pot modificar, fins a un cert punt, el procediment experimental de preparació dels recobriments per tal de produir mostres més gruixudes. Però, a vegades, és impossible obtenir un cert gruix sense modificar d'altres propietats del dipòsit, com ara l'estructura cristal·lina, o bé el procés s'allarga molt i la modificació que es planteja no és econòmicament viable. A més, i especialment en el treball a escala de laboratori, interessa que la caracterització sigui relativament ràpida per poder continuar amb el desenvolupament del projecte en funció dels resultats obtinguts. Per això les mostres que es preparen poden no tenir cap mena d'aplicació comercial directa, amb característiques de mida, forma, massa, densitat, conductivitat, etc. que faciliten la seva producció en sèrie i manipulació però que no compleixen els requisits de mida i geometria imposats per la normativa d'assaig. Per totes aquestes raons, molts grups de recerca han optat per la fabricació a mida dels equips

d'assaig i ja es poden trobar al mercat equips comercials que treballen en els rangs micro i nano.

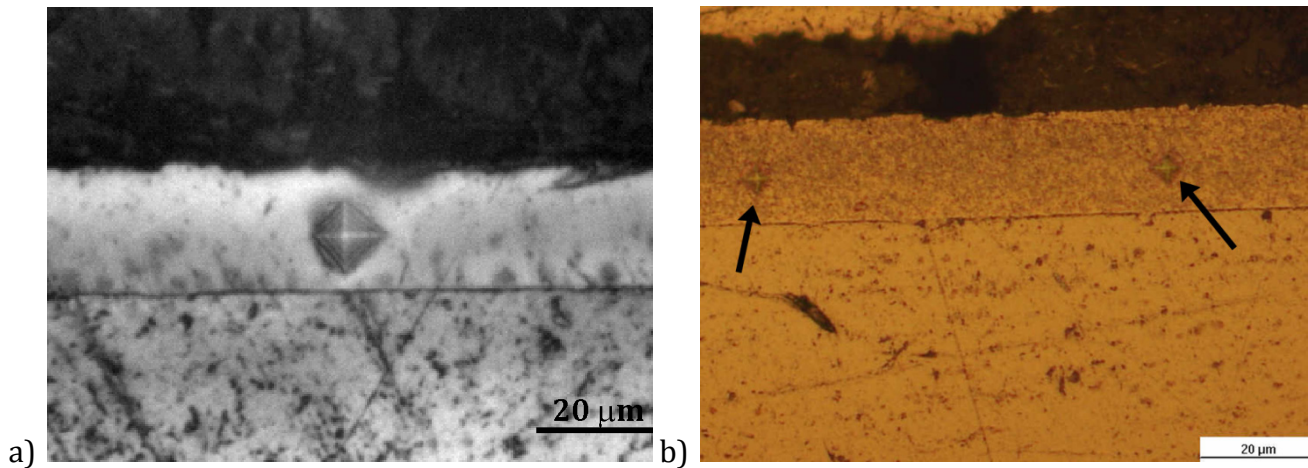


Figura 3.2 Imatges d'una indentació sobre la secció d'un recobriment invàlida (a) i vàlida (b) segons la normativa [194].

### 3.1.1.2 L'avaluació de compòsits

La duresa, la resistència al desgast i la fricció d'un material compòsit serà una combinació de les propietats dels materials que el componen i dependrà també de la mida, forma i distribució de les partícules que actuen de rebliment. En l'assaig d'aquestes propietats és important que l'àrea afectada sigui prou representativa del material. Si el dany generat afecta només la matriu o una de les partícules, la propietat determinada correspondrà a cadascun d'aquests dos components per separat, i no a la del compòsit en conjunt. Aquesta idea és la base de molts estudis interessants sobre el comportament mecànic i tribològic dels materials [195], però no és útil quan es vol determinar el comportament global del material. Per tal d'abastar una àrea suficient i representativa s'aconsella aplicar càrregues elevades.

Quan s'avaluen recobriments compòsits, s'ha d'arribar a un compromís entre totes les condicions d'assaig fins aquí exposades. Per tal que la resposta no estigui influenciada pel substrat i sigui prou representativa cal que, d'una banda, la càrrega aplicada sigui l'adequada i, de l'altra, que el recobriment tingui una composició i un gruix suficients. Tots aquests aspectes fan que la determinació de la duresa, la resistència al desgast i la fricció de recobriments compòsits sigui molt més complexa que la de materials massics.



## 3.2 Caracterització de la duresa dels recobriments

En aquesta secció es presenta un estudi sobre la duresa dels dipòsits de NiP i els seus composts on s'ha emprat tant la microduresa Vickers com la indentació instrumentada per tal d'analitzar millor l'efecte de la incorporació de partícules en base a la seva mida. Per això s'introdueixen algunes consideracions sobre els mecanismes d'enduriment dels materials abans d'analitzar les dues tècniques de mesura aplicades.

### 3.2.1 Mecanismes d'enduriment

Existeixen diversos mecanismes d'enduriment dels materials, a partir de la idea que l'enduriment i la deformació plàstica són dues propietats inverses. Generalment, la duresa d'un material augmenta quan es redueix la seva plasticitat i això està relacionat amb una millora de les propietats mecàniques. Com que la plasticitat d'un material és la manifestació macroscòpica del moviment de les dislocacions, els mecanismes d'enduriment es basen en l'impediment d'aquest moviment (Figura 3.3). Alguns exemples de mecanismes d'enduriment dels metalls són [196, 197]:

- **Deformació plàstica:** quan un material es deforma, la mateixa plasticitat del material fa que les dislocacions s'acumulin en una regió, impedit que se'n creïn de noves o es moguin.
- **Aliatge:** la introducció d'altres elements a l'estructura d'un metall o material, creant una solució sòlida o un aliatge, genera una distorsió de la xarxa que impedeix el moviment de les dislocacions. Per exemple, l'enduriment del níquel per introducció de fòsfor en la seva estructura.
- **Afinament del gra:** el moviment de les dislocacions s'atura quan arriben a un límit de gra, interacció basada en l'efecte Hall-Petch. Per tant, els límits de gra poden actuar de barrera ja que el canvi d'orientació cristal·lina i la discontinuïtat dels plans de lliscament de dislocacions que hi ha entre els grans disminueixen la mobilitat de les dislocacions. En alguns casos, la duresa d'un material de gra fi serà superior a la d'un material anàleg de gra més gran. El control de la mida de gra es pot fer, per exemple, mitjançant tractaments tèrmics.
- **Introducció de partícules d'una altra fase:** aquest mecanisme es basa en la incorporació de petites partícules dures (d'una fase secundària en un aliatge, per exemple) ben distribuïdes per la matriu. Aquestes partícules poden ser adicionades (*enduriment per dispersió*, segons el mecanisme d'Orowan) o bé poden ser el producte d'una reacció de precipitació en estat sòlid en el si de la mateixa matriu (*enduriment per precipitació*). El grau d'enduriment provocat per les partícules dependrà de la seva distribució a la matriu, que es defineix a partir de la forma, el percentatge en volum, el diàmetre de partícula i la distància entre

partícules ( $\lambda$ ). Tots aquests factors són dependents els uns dels altres, així que no se'n pot modificar un sense que els altres es vegin afectats. La forma, mida i contingut de partícules es pot determinar fàcilment per microscòpia o altres tècniques de caracterització. Una expressió genèrica de la distància mitjana entre partícules té en compte la fracció en volum,  $f$ , de partícules esfèriques de radi  $r$  (Equació 3.1). En compòsits amb poc contingut de partícules i/o si la mida d'aquestes és petita, la càrrega aplicada és suportada per la matriu mentre que les partícules actuen d'impediment al moviment de les dislocacions. Quan la distància entre partícules disminueix, bé perquè aquestes són grans i/o perquè el seu contingut és elevat, la càrrega es reparteix entre la matriu i les partícules i l'enduriment s'assoleix perquè les partícules ja no actuen com a barrera al moviment de les dislocacions sinó que eviten la deformació de la matriu per un efecte de constricció mecànica [197, 198].

Equació 3.1. 
$$\lambda = \frac{4(1-f)r}{3f}$$

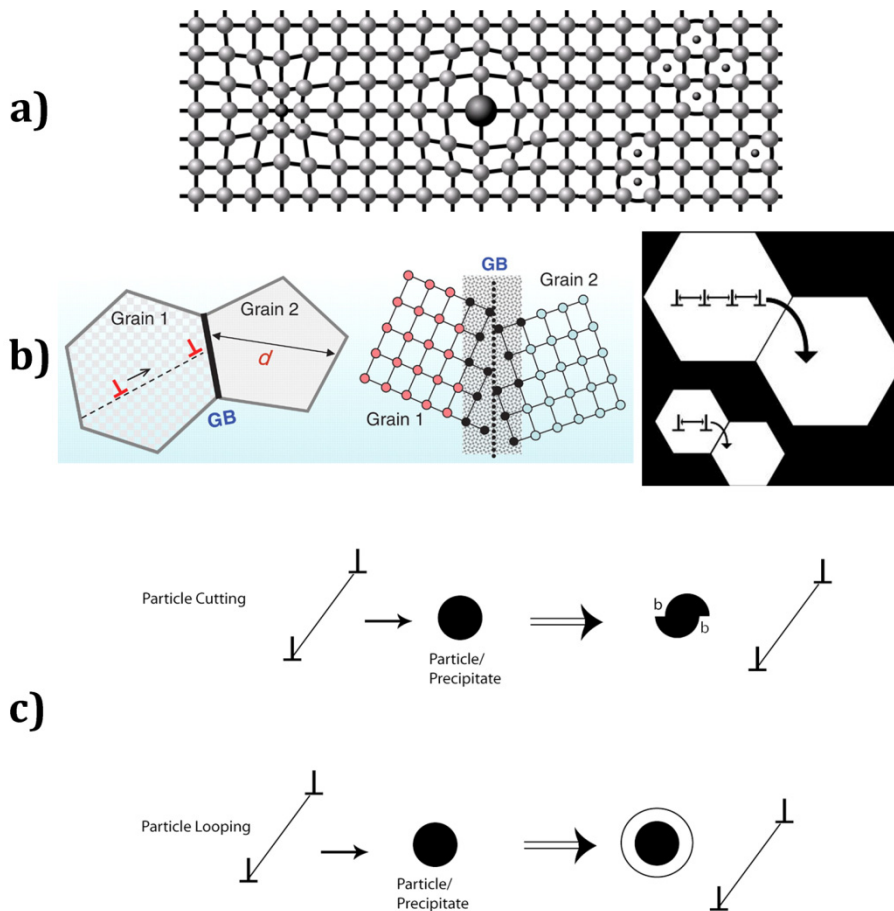


Figura 3.3. Esquemes d'alguns mecanismes d'enduriment: a) per solució sòlida o aliatge, b) per afinament del gra i c) per introducció de partícules d'una altra fase. Font: [199-201].

### 3.2.2 Consideracions de la determinació de la duresa mitjançant l'aplicació de càrregues baixes

#### 3.2.2.1 Mesura òptica de l'empremta

La determinació de la longitud de les diagonals d'una indentació es fa, normalment, a partir de l'observació i mesura directa de l'empremta per microscòpia òptica (OM). Però, amb aquest mètode, l'avaluació d'empremtes petites generades sobre materials molt durs o per càrregues aplicades molt baixes està limitada. Una alternativa és l'ús de la microscòpia electrònica, que permet més augments però necessita una preparació especial de la mostra a ser observada. Una altra, emprada en aquesta tesi, és la combinació de la OM amb la interferometria de llum blanca per mesurar les diagonals de les empremtes sobre el seu perfil topogràfic (Figura 3.4).

Per exemple, la Taula 3.2 mostra la duresa Vickers d'un recobriments de NiP i el seu substrat obtinguda sota diferents càrregues aplicades i determinada per OM i interferometria. Les empremtes generades sobre el substrat de ferro són més grans que les del recobriments de NiP atesa la diferent duresa dels materials, i es pot observar que no hi ha diferències entre els dos mètodes emprats. Quant més petita és l'empremta residual després d'una indentació, menys acurada és la mesura de les diagonals per OM fins al punt en què no és possible mesurar la duresa del NiP òpticament sota càrregues de 10 i 25 g. En canvi, el càlcul de la duresa a partir dels perfils de les empremtes obtingudes per interferometria és una manera més fiable perquè permet mesurar totes les empremtes (totes les càrregues aplicades), sense limitacions de visibilitat.

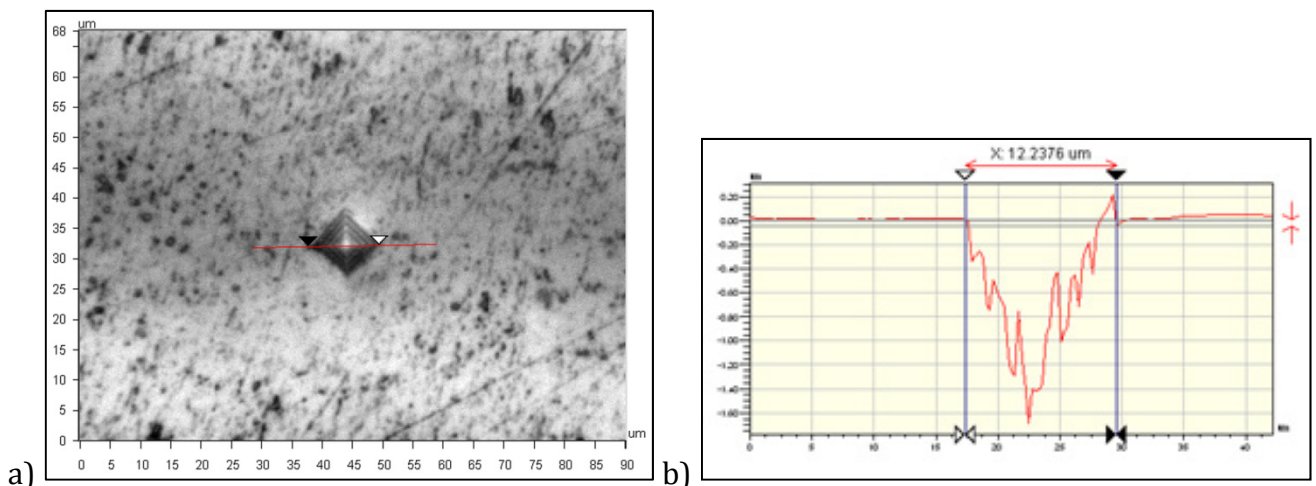


Figura 3.4. a) Imatge d'intensitats obtinguda per interferometria de llum blanca d'una indentació. b) Perfil de l'empremta a partir del qual se n'ha mesurat la diagonal.

Duresa / HV		Càrrega aplicada / g			
		10	25	50	100
Fe substrat	OM	173	138	127	n. d.
	Interferometria	159	128	116	n. d.
NiP	OM	-	-	509	573
	Interferometria	713	642	589	561

Taula 3.2. Duresa Vickers (HV) calculada a partir de les diagonals mesurades per microscòpia òptica (OM) i a partir del perfil obtingut per interferometria. n. d.: no determinat.

### 3.2.2.2 Contribució de la deformació elàstica en la resposta

La contribució de la deformació elàstica en una empremta generada sota una càrrega elevada és menyspreable davant la deformació plàstica. En els assaigs convencionals, com en la microduresa Vickers, especialment en el rang macro i micro, la duresa es determina a partir de l'empremta residual després de l'aplicació d'una càrrega, ignorant l'efecte de la deformació elàstica (capítol 2).

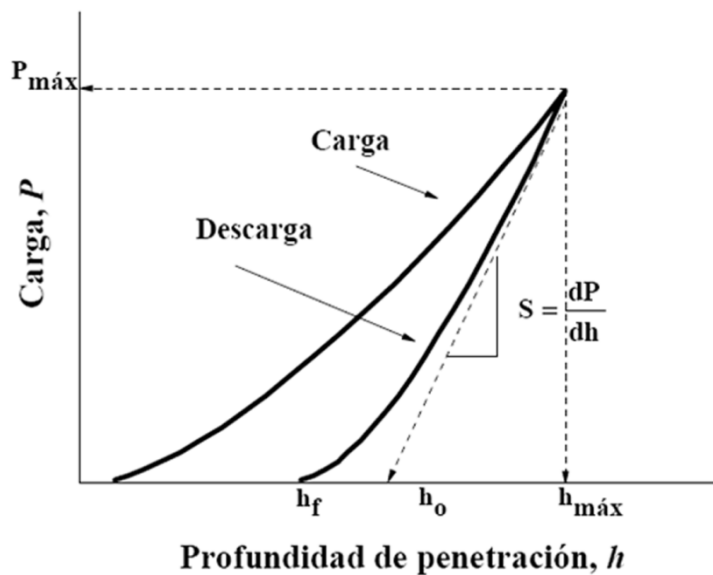


Figura 3.5. Corba obtinguda durant un assaig de duresa per indentació instrumentada.

Si es vol fer un estudi més acurat del comportament del material i avaluar tant la deformació elàstica com la plàstica, és possible monitorar el cicle complet de càrrega i descàrrega i enregistrar simultàniament la força i la penetració durant tot el procés mitjançant la indentació instrumentada. En aquest cas, la determinació de la duresa es fa a partir de la corba enregistrada sense necessitat de mesurar l'empremta òpticament (Figura

3.5), i permet obtenir valors de duresa Vickers independentment de l'indentador utilitzat. Quan es treballa en el rang nano amb aquesta tècnica, s'anomena *nanoindentació* [202-204].

Els avanços tecnològics en micro- i nanoindentació han permès d'explorar les propietats mecàniques i el comportament de volums de material cada cop més petits, però cal tenir en compte que, en qualsevol tipus de material, incloent acers, carburs cementats i ceràmics, s'ha comprovat que la seva duresa augmenta a mesura que disminueix la càrrega aplicada a causa de la recuperació elàstica. Sota càrregues elevades, la indentació produeix deformació plàstica gairebé en un 100 %, de manera que la deformació elàstica és pràcticament negligible, i el valor de duresa obtingut és independent de la càrrega aplicada. Però quan s'apliquen càrregues petites, o quan s'avaluen materials d'elevada duresa, aquesta proporció entre les deformacions varia i es produeix una indentació molt més petita del que correspondria, ja que la deformació elàstica és més important, donant valors de duresa més elevats. Aquest fenomen es coneix com a *efecte de la mida de la indentació* i pren especial rellevància en els assaigs de micro- i nanoduresa on s'apliquen càrregues baixes [205, 206]. En termes de mecanismes d'enduriment, la deformació plàstica explica l'efecte de la mida de la indentació: la penetració de l'indentador genera una deformació plàstica local i augmenta la densitat de dislocacions a la zona de l'empremta. Aquesta densitat serà més gran quant més petita sigui la mida de la indentació, resultant en una duresa més elevada a càrregues menors [189, 207].

### *3.2.2.3 Microduresa dels dipòsits de NiP i els seus compòsits. Ampliació dels resultats*

L'evolució de la microduresa en funció de la càrrega aplicada, la composició i el tractament tèrmic dels dipòsits es mostra a la Taula 3.3. Cada valor donat és la mitjana de 8 mesures individuals. S'ha observat un clar efecte de la mida de la indentació, ja que la duresa disminueix quan la càrrega aplicada augmenta.

El recobriment de NiP obtingut ha presentat una duresa de 589 HV sota una càrrega aplicada de 50 g, que ha augmentat fins a 927 HV per efecte del tractament tèrmic. La incorporació de partícules ceràmiques ha augmentat aquests valors fins a un 25% depenent de la partícula emprada. Se sap que l'augment de la duresa d'un compòsit d'aquestes característiques està relacionat amb el contingut de partícules més que no pas amb la duresa intrínseca de les mateixes [79], i que dos compòsits diferents però amb un contingut similar de partícules tenen la mateixa microduresa [183]. Per tant, cal justificar les diferències observades a partir de la mida, forma i distribució de les partícules.

Per un valor similar de partícules incorporades (8 - 10 wt.%), hi ha una diferència significativa entre l'augment de la duresa proporcionat per les nanopartícules de SiC, més petites i esfèriques, i l'enduriment proporcionat per les partícules de mida micromètrica de carbur i nitrur de silici utilitzades en aquest treball. Aquestes últimes tenen forma

polièdrica i proporcionen una millora del 14 – 18 % en la microduresa quan s’incorporen a la matriu de NiP i sota una càrrega de 50 g, mentre que la duresa del NiP/nano-SiC és un 25% superior a la del NiP. Si es considera la densitat en nombre de partícules incorporades, s'explica que la incorporació de nanopartícules provoqui un augment més elevat de la duresa del NiP ja que la seva densitat és dos ordres de magnitud superior a la densitat de partícules de mida micromètrica. Això comporta que la distància mitjana entre nanopartícules ( $\lambda$ ) sigui molt més petita que entre micropartícules i probablement les nanopartícules ajuden a repartir la càrrega suportada per la matriu, tot i que en ambdós casos el mecanisme d'enduriment sigui per dispersió.

Dipòsit	Contingut de partícules		Duresa / HV							
			10 g		25 g		50 g		100 g	
	wt. %	$\rho / m^{-3}$		t.t.		t.t.		t.t.		t.t.
Substrat (Fe)			159		128		116		-	
NiP			713	-	642	-	589	927	511	850
NiP/micro-SiC	9,3	$1,1 \cdot 10^{18}$	-	-	-	-	-	-	600	1020
	10,3	$1,2 \cdot 10^{18}$	942	1538	783	1336	698	1104	-	-
NiP/micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7,0	$6,8 \cdot 10^{17}$	-	-	-	-	-	-	622	974
	8,0	$7,8 \cdot 10^{17}$	1023	1655		1215	673	1116	-	-
NiP/nano-SiC	4,1	$1,9 \cdot 10^{20}$	-	-	-	-	-	-	590	1075
	9,1	$4,2 \cdot 10^{20}$	1133	1566	-	1115	737	1053	-	-
NiP/nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<1	$<3,4 \cdot 10^{19}$	910	1042	789	870	696	823	-	814

Taula 3.3. Microduresa Vickers de recobriments NiP i compòsits de NiP abans i després de ser sotmesos a tractament tèrmic (t.t.) determinada a diferents càrregues. Les dades ressaltades en vermell són les que s’han descrit en el capítol 2.

Aquestes observacions no són del tot aplicables quan es comparen els valors de duresa de les mostres tractades tèrmicament. En aquest estat, el mecanisme d'enduriment és molt més complex ja que pot ser una combinació de l'enduriment per precipitació del Ni<sub>3</sub>P, de l'acció dels límits de gra creats en el procés de cristal·lització i de l'efecte de les partícules incorporades [208].

### 3.2.3 Mesures de duresa per indentació instrumentada

Els mètodes de càlcul aplicats en la indentació instrumentada permeten expressar la duresa a partir de la càrrega aplicada màxima,  $F_{m\grave{a}x}$  (expressada en N), i l'àrea de contacte projectada a aquesta càrrega,  $A_p$  (expressada en mm<sup>2</sup>), i que es coneix com a *duresa a la*

*indentacio* ( $H_{IT}$ ) (Equació 3.2).  $A_P$  es calcula a partir de la geometria coneguda de l'indentador i de la rigidesa del contacte aplicant el mètode indirecte desenvolupat per Oliver i Pharr [209]. En aquells casos on la deformació elàstica és negligible, aquesta àrea és pràcticament la mateixa que queda després de la descàrrega, i  $H_{IT}$  coincideix amb  $HV$ . Les diferències entre una magnitud i l'altra provenen del fet que la duresa Vickers considera una geometria perfecta de l'indentador mentre que la indentació instrumentada utilitza l'àrea real de contacte. Quant més elàstica és la deformació, més diferència hi haurà entre els dos valors.

Equació 3.2. 
$$H_{IT}(\text{MPa}) = \frac{F_{\text{màx}}}{A_P}$$

D'altra banda, l'indentador més utilitzat en la indentació instrumentada és el de tipus Berkovich, una punta de diamant amb geometria de piràmide trigonal. La relació àrea/profunditat d'un indentador Berkovich és la mateixa que la d'un indentador tipus Vickers, de manera que es pot determinar també  $HV$  i així poder comparar la microduresa amb la indentació instrumentada.

Per l'avaluació dels dipòsits de NiP i els seus compòsits s'ha programat una seqüència de 25 mesures amb una separació de 50  $\mu\text{m}$  entre elles sobre la superfície dels dipòsits. Per cada indentació s'ha aplicat un cicle de càrrega – descàrrega a 300  $\text{mNmin}^{-1}$ , amb una pausa de 10 s a 150  $\text{mN}$  de càrrega màxima (Figura 3.6). Aquest valor de  $F_{\text{màx}}$  correspon a  $\sim 15$  g de manera que els resultats obtinguts han d'estar en concordança amb els resultats previs de microduresa.

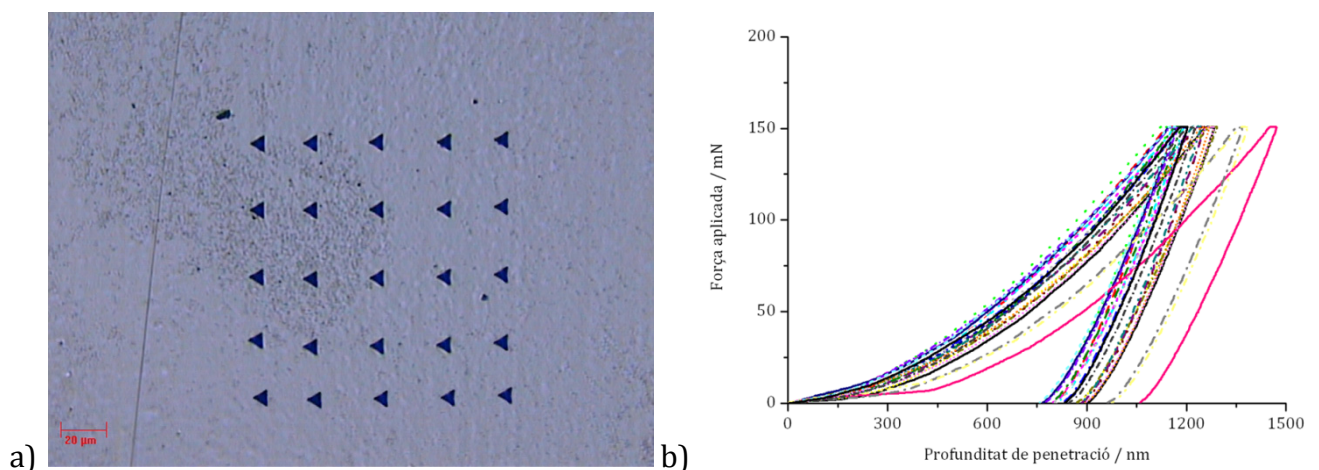


Figura 3.6. a) Matriu d'indentacions. b) Corbes càrrega – descàrrega obtingudes.

Recobriments	Contingut de partícules		Duresa		$\sigma$ / %
	wt %	$\rho$ / m <sup>-3</sup>	$H_{IT}$ / MPa	$HV$	
NiP			7436	689	1
NiP t.t.			11686	1082	4
NiP/micro-SiC	10,3	$1,2 \cdot 10^{18}$	6037	559	27
NiP/micro-SiC t.t.	10,3	$1,2 \cdot 10^{18}$	9283	860	19
NiP/micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8,0	$7,8 \cdot 10^{17}$	6194	574	18
NiP/micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> t.t.	8,0	$7,8 \cdot 10^{17}$	11250	1042	7
NiP/nano-SiC	9,1	$4,2 \cdot 10^{20}$	6230	577	13
NiP/nano-SiC t.t.	9,1	$4,2 \cdot 10^{20}$	10771	997	10
NiP/nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	<1	$<3,4 \cdot 10^{19}$	6587	610	4

Taula 3.4. Valors de duresa a la indentació ( $H_{IT}$ ) i Vickers ( $HV$ ) de dipòsits de NiP determinats per indentació instrumentada. t.t.: tractament tèrmic.  $F_{m\grave{a}x} = 150$  mN.

La Taula 3.4 resumeix els valors de  $H_{IT}$  i de  $HV$  determinats per indentació instrumentada. Com era d'esperar, la duresa ha augmentat després d'un tractament tèrmic, però no tots els resultats estan d'acord amb els de l'apartat anterior. D'entre tots els recobriments assajats, el NiP ha mostrat la duresa més elevada, fins i tot superior a la dels compòsits. L'elevada desviació estàndard associada a algunes mesures les converteix en inacceptables i, per tant, és possible que la rugositat de la superfície hagi interferit en alguns casos per permetre una correcta indentació. Aquest efecte s'ha vist minimitzat quan s'han aplicat càrregues més elevades. Una altra causa de l'elevada dispersió de resultats podria estar relacionada amb el fet de treballar amb compòsits i que les indentacions hagin estat tant petites com per ser produïdes només sobre la matriu o sobre una partícula aïllada. És a dir, que l'empremta produïda no hagi estat representativa de tot el material i s'hagin diferenciat les contribucions de la matriu i de les partícules. Això conduiria a resultats desiguals, ja que la duresa de la matriu és molt més baixa que la de les partícules, i la mitjana aritmètica de totes les mesures portaria associada una elevada desviació estàndard. No obstant això, en aquest cas s'ha aplicat una càrrega màxima de 150 mN, ja dins el rang de la microduresa, i les indentacions han ocupat una àrea suficient per no diferenciar entre matriu i partícules i, per tant, s'ha considerat que l'elevat error associat a les mesures es deu a l'efecte de la rugositat.



## 3.3 Caracterització de la resistència al desgast dels recobriments

### 3.3.1 Tipus de desgast

Tot i que no existeix una classificació unívoca dels tipus de desgast atesa la complexitat de la seva naturalesa, alguns dels més comuns i acceptats són la fatiga, l'erosió, l'abrasió i l'adhesió. D'entre tots ells, però, les tècniques de caracterització que es discuteixen en aquesta tesi s'apliquen essencialment a l'estudi del desgast abrasiu i d'adhesió.

L'acció d'un material dur sobre la superfície que s'estudia pot provocar un desgast abrasiu. Aquest material dur pot estar fortament adherit a una de les superfícies o bé moure's lliurement per la interfície entre dos cossos en contacte.

Si entre dos cossos que llisquen l'un contra l'altre no hi ha l'acció d'un tercer cos abrasiu, el desgast que s'origina pot ser de tipus adhesiu. El contacte directe entre superfícies provoca una deformació plàstica en funció de la rugositat superficial. Es pot produir l'adhesió de les dues superfícies i també la transferència de material d'una part a l'altra. La tendència a l'adhesió de dues superfícies en contacte es basa en les forces atractives que existeixen entre els àtoms superficials dels dos materials. La naturalesa d'aquesta atracció varia per diferents materials: molts sòlids experimenten adhesió per contacte però també es poden donar fenòmens d'oxidació i/o contaminació que modifiquin aquesta adhesió. Quan el lliscament es produeix de manera cíclica i amb un moviment molt petit, de l'ordre dels micròmetres, com ara el que es produeix per vibració, el desgast produït es coneix amb el nom de *fretting*. En aquesta tesi, aquests dos tipus de lliscament s'anomenen *unidireccional* (quan se segueix un recorregut sempre en el mateix sentit) i *bidireccional* (quan se segueix un recorregut que canvia de sentit periòdicament).

En qualsevol cas, els diferents mecanismes de desgast no tenen per què actuar de manera independent. Per exemple, si entre dues superfícies que llisquen l'una contra l'altra s'hi introdueixen partícules dures, com ara les del mateix material que es desgasta, aquestes poden actuar d'abrasiu i sumar els seus efectes a la deformació plàstica produïda pel lliscament. O, en el cas del *fretting*, cal tenir en compte el desgast per fatiga si s'originen esquerdes a la superfície, i s'haurà de considerar el desgast per corrosió si hi ha presència d'humitat o aigua [140].

### 3.3.2 Comparació de mètodes d'assaig: el factor de desgast, $\kappa$

En general, el resultat d'un assaig on es determina la pèrdua de material per desgast s'expressa en termes de diferència de volum o de massa (capítol 2). Quan s'utilitzen

diferents mètodes d'assaig d'un sistema tribològic determinat i se'n volen comparar els resultats, cal utilitzar alguna magnitud independent de les condicions experimentals.

Com que el desgast és essencialment una propietat del sistema estudiat, no existeix un model físic universal que permeti definir amb precisió aquest concepte, atès el gran nombre de paràmetres implicats en aquest fenomen, tant de base física com lligats al sistema d'estudi. De totes maneres existeixen expressions que permeten descriure el comportament estable del sistema. Aquestes expressions empíriques relacionen el desgast amb paràmetres de disseny, com la càrrega, geometria o el recorregut del sistema. Una de les expressions més emprades per descriure el desgast és la fórmula d'Archard (Equació 3.3), que defineix el volum de material desgastat,  $V$ , en funció de la càrrega normal aplicada,  $L$ , la distància recorreguda,  $S$ , el coeficient de desgast,  $K$ , i la duresa del material,  $H$  [188]. Si totes les magnituds s'expressen en unitats del SI, el coeficient de desgast resulta ser un paràmetre adimensional.

Equació 3.3. 
$$V = \frac{KLS}{H}$$

Tant  $K$  com  $H$  representen les propietats de desgast del material i la seva relació es coneix com a factor de desgast,  $\kappa$  (Equació 3.4), que resulta ser un paràmetre independent de la càrrega i la distància recorregudes. Per tant, és convenient utilitzar el factor  $\kappa$  en la comparació de diferents mètodes d'assaig de la resistència al desgast.

Equació 3.4. 
$$\kappa = \frac{K}{H} = \frac{V}{LS}$$

### 3.3.3 Determinació de la resistència al desgast per microabradió

Aquest mètode va ser proposat per Kassman *et al.* [210] per a la determinació de la resistència intrínseca dels dipòsits al desgast abrasiu. La microabradió es basa en la formació d'un cràter a la superfície d'estudi i l'anàlisi del seu perfil per tal de calcular la velocitat específica de desgast. Cal utilitzar una polidora còncava, la mateixa que s'utilitza per a la preparació de mostres per microscòpia electrònica de transmissió, equipada amb un disc de desgast de coure, de 15 mm de diàmetre i 2 mm de gruix, que gira a una velocitat variable d'entre 0 i 550 rpm. La mostra es col·loca sobre una plataforma horitzontal que gira al voltant d'un eix vertical a una velocitat constant de ~6 rpm (Figura 3.7a). Entre el disc i la mostra s'hi col·loca el material abrasiu, s'aplica una càrrega determinada i el moviment combinat del disc i de la proveta resulta en la formació d'un cràter a la superfície del material (Figura 3.7b). El volum desgastat es determina a partir del perfil del cràter obtingut per interferometria de llum blanca.

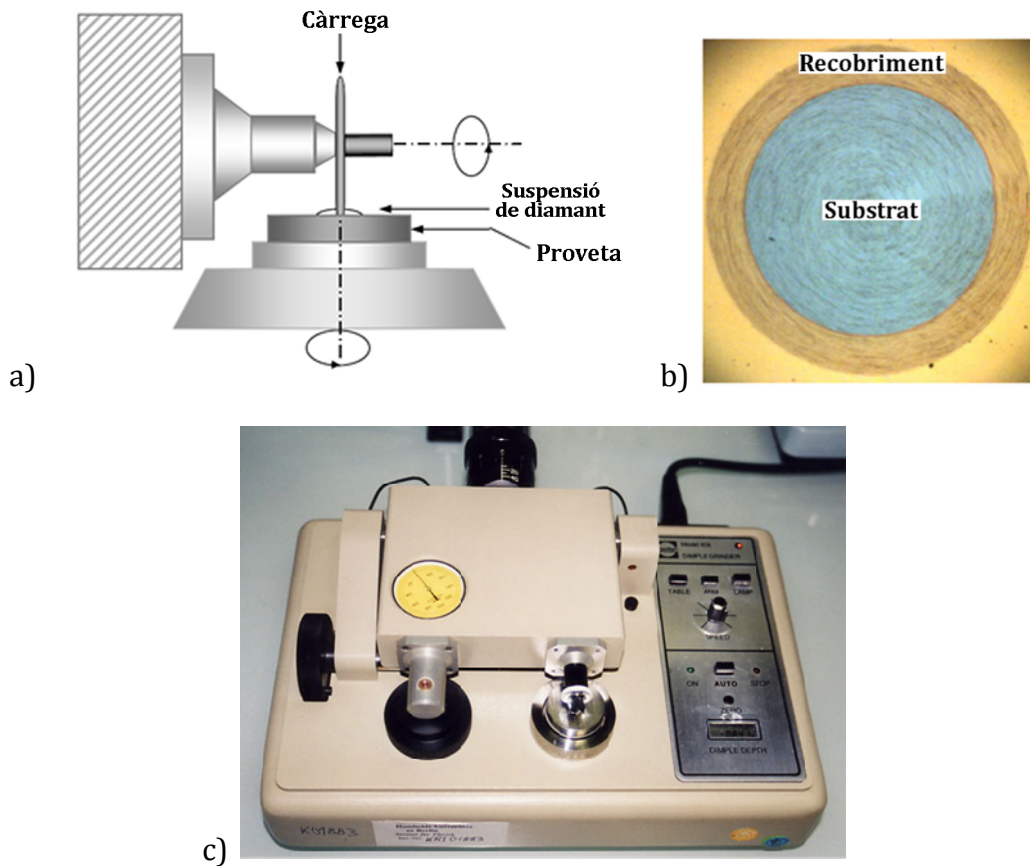


Figura 3.7. a) Representació esquemàtica de la polidora còncava. b) Cràter format durant un assaig de carburament recobert amb TiN. c) Polidora còncava.

L'equació d'Archard per a materials homogenis (Equació 3.3) es pot utilitzar durant els primers estadis de l'assaig ja que únicament es desgasta el recobriment però, a partir del moment en què es desgasta el substrat, cal modificar l'equació. El volum desgastat total es pot escriure com a suma de les contribucions del recobriment ( $r$ ), i el substrat ( $s$ ) (Equació 3.5 i Equació 3.6) i, per una càrrega i distància recorreguda constants, es pot arribar a una nova expressió de l'equació d'Archard (Equació 3.7).

Equació 3.5. 
$$L = L_r + L_s$$

Equació 3.6. 
$$V = V_r + V_s$$

Equació 3.7. 
$$\frac{V_r}{\kappa_r} + \frac{V_s}{\kappa_s} = SL$$

A partir de  $\kappa_s$  prèviament conegut mitjançant un assaig del substrat i les dades experimentals  $S$ ,  $L$ ,  $V_s$  i  $V_r$ , es pot obtenir el factor de desgast del recobriment,  $\kappa_r$ , amb l'Equació 3.8, que és una variant de l'Equació 3.7.

Equació 3.8. 
$$V_r = \kappa_r \left( SL - \frac{V_s}{\kappa_2} \right)$$

Suposant que el cràter presenta una geometria perfectament esfèrica i que la seva profunditat és molt més petita que el radi de la roda de desgast,  $R$ , es poden utilitzar aproximacions per definir el diàmetre del cràter,  $D_p$ , i del substrat,  $D_s$  (Equació 3.9 i Equació 3.10) i obtenir el gruix del recobriment per diferència entre  $h$  i  $h'$  (Figura 3.8).

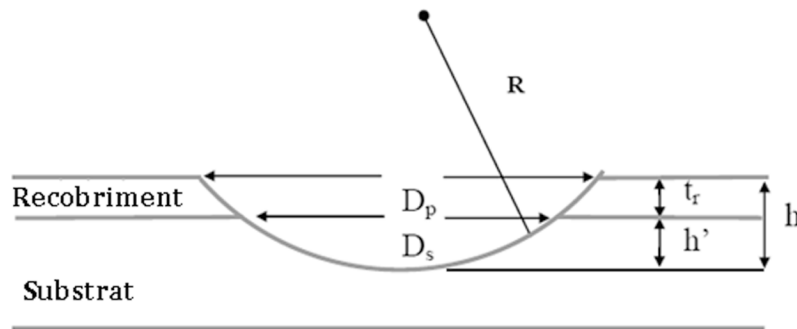


Figura 3.8. Representació esquemàtica d'un cràter perfectament esfèric [211].

Equació 3.9. 
$$D_p^2 = 8hR$$

Equació 3.10. 
$$D_s^2 = 8h'R$$

A partir de la diferència entre el volum total del cràter,  $V_t$  (Equació 3.11), i el volum del substrat desgastat,  $V_s$  (Equació 3.12), i per substitució de l'Equació 3.9 i l'Equació 3.10, es pot calcular el volum de recobriment desgastat,  $V_r$  (Equació 3.13).

Equació 3.11. 
$$V_t = \pi R h^2$$

Equació 3.12. 
$$V_s = \pi R (h - t)^2$$

Equació 3.13. 
$$V_r = \frac{\pi}{4} (D_p^2 t - 4Rt^2)$$

### 3.3.3.1 Inconvenients del mètode

El principal inconvenient d'aquest mètode és que si no s'aconsegueix generar un cràter perfectament esfèric, no serà aplicable cap de les equacions anteriors i no es podrà comparar el volum desgastat de diferents mostres. Atesa la configuració de la polidora còncava, basada en dos eixos de moviment rotatori perpendiculars entre ells, la perfecció en la seva alineació és crucial per a la producció d'un cràter esfèric, però també és la característica més delicada de tot el mètode. Per exemple, s'han assajat unes mostres d'acer amb dos recobriments diferents, anomenats 1 i 2, sota les mateixes condicions de càrrega i temps. La Figura 3.9 mostra la topografia i el perfil de la secció del cràter generat en cada superfície. En cap cas s'ha arribat a veure el substrat, és a dir, només s'ha desgastat el dipòsit. La relació entre la profunditat del cràter generat i el gruix total del recobriment és suficient com per considerar que no hi ha influència del substrat. Per tant, comparant el volum total desgastat, es pot observar que el recobriment 2 seria molt més resistent a l'abrasió que el recobriment 1 perquè s'ha perdut menys material sota les mateixes condicions (Taula 3.5). Però la geometria del cràter no és esfèrica sinó que en tots els casos s'ha produït una protuberància circular i els resultats no són comparables.

Mostra	Volum desgastat / nm <sup>3</sup>
Acer base	9,33·10 <sup>6</sup>
Recobriment 1	2,54·10 <sup>6</sup>
Recobriment 2	1,70·10 <sup>6</sup>

Taula 3.5. Volum del cràter generat en l'assaig de microabrasió i determinat a partir del perfil obtingut per interferometria de llum blanca.

Amb aquestes condicions no és possible d'aplicar el mètode de Kassman per al càlcul del volum de recobriment desgastat i es proposa una modificació del mètode de microabrasió per tal de generar un desgast de manera controlada i, sobretot, reproduïble perquè els seus resultats puguin ser comparables.

### 3.3.3.2 Modificació del mètode

Mitjançant una desalineació forçada d'un dels eixos de la polidora, s'ha aconseguit produir un desgast circular, i el camí de desgast generat és comparable al què s'obté en un assaig *pin-on-disc* o *ball-on-disc* perquè el seu diàmetre ha quedat fixat en 2,5 mm.

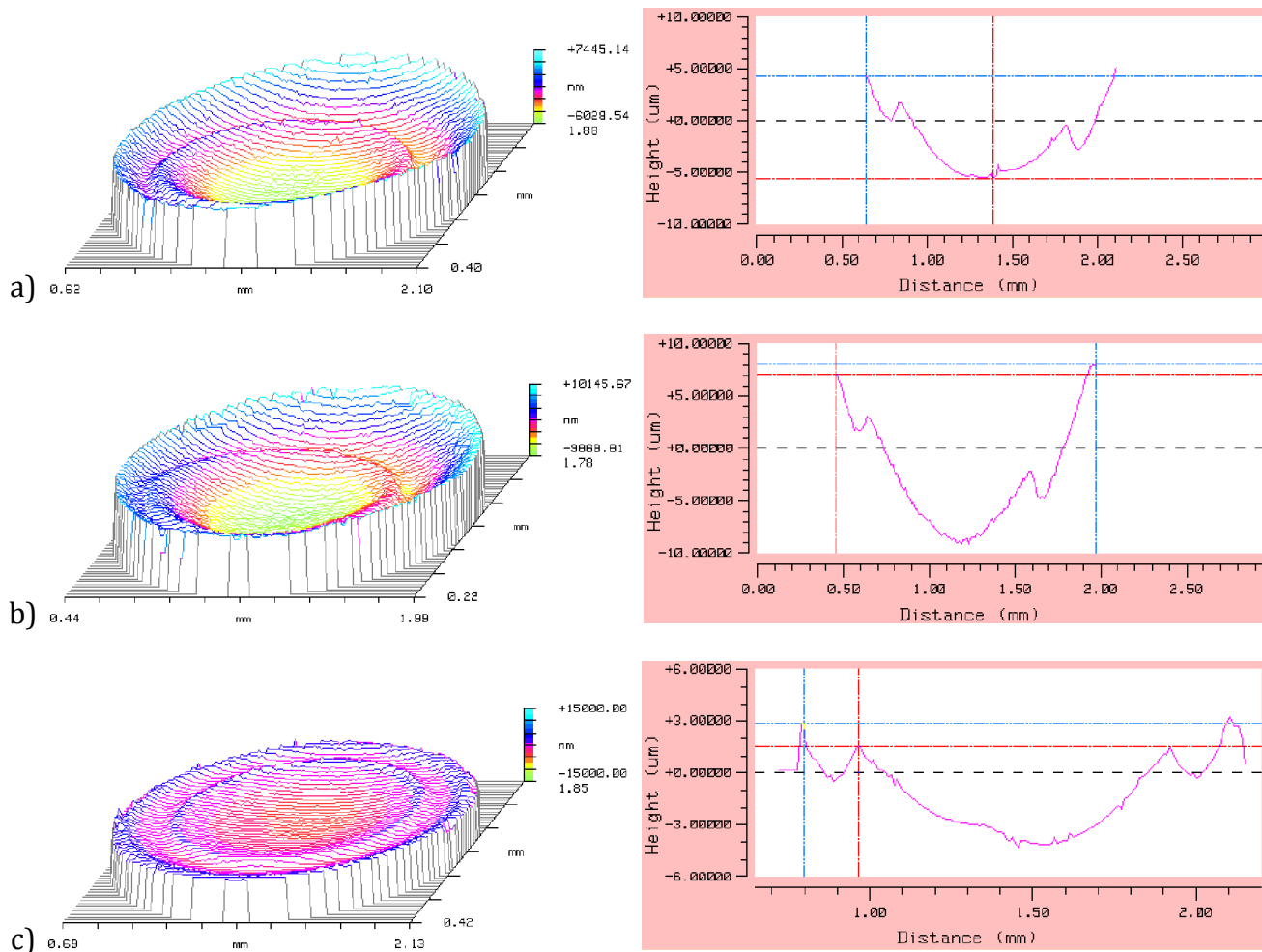


Figura 3.9. Topografia i perfil de la secció del cràter produït en l'assaig de microabradió d'unes mostres d'acer amb dos tractaments superficials diferents: a) acer base, b) recobriments 1 i c) recobriments 2.

D'aquesta manera s'han assajat els diferents dipòsits de NiP i els seus compòsits, amb i sense tractament tèrmic, utilitzant com a medi abrasiu una suspensió de diamant d'1 μm de diàmetre. S'ha aplicat una càrrega de 40 grams (0,392 N) sobre el disc de coure que gira a una velocitat de 225 rpm (176,7 mms<sup>-1</sup>) durant 5 minuts. Un cop obtingut el camí de desgast sobre la mostra, el seu volum,  $V_{\text{track}}$ , s'ha determinat a partir de l'àrea de la secció del camí de desgast (aproximada a la d'una semi-el·lipse) i la seva longitud (Equació 3.14).  $x$  i  $Z$  són la mitja amplada i la profunditat màxima del camí, respectivament, mesurats sobre els perfils obtinguts per interferometria de llum blanca (Figura 3.10). Els resultats que es presenten són la mitjana de 8 mesures.

Equació 3.14. 
$$V_{\text{track}} (\mu\text{m}^3) = \left(\frac{\pi}{2} \times Z \times x\right) \times 0,0025\pi$$

Si només es produeix desgast del dipòsit, i la profunditat màxima assolida no supera el ~10% del gruix total del dipòsit, l'única contribució a la resposta del sistema és la del mateix recobriment. Llavors, el volum del camí de desgast,  $V_{\text{track}}$ , i el volum del recobriment,  $V_r$ , coincideixen i el factor de desgast del recobriment,  $\kappa_r$ , es pot calcular directament de l'equació d'Archard (Equació 3.3).

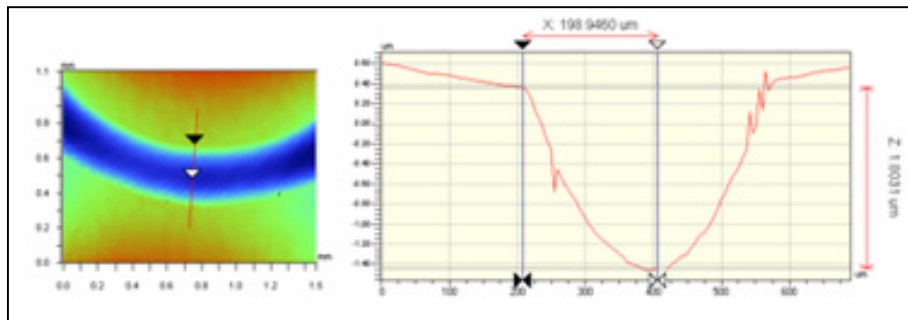


Figura 3.10. Determinació de la mitja amplada ( $x$ ) i la profunditat màxima ( $Z$ ) del camí de desgast per interferometria de llum blanca.

### 3.3.3.3 Resultats

El factor de desgast dels dipòsits de NiP i els seus compòsits en l'assaig de microabradió modificat es resumeixen a la Taula 3.6 i la seva tendència es pot observar a la Figura 3.11. La profunditat dels camins de desgast és de ~2 µm, amb la qual cosa es pot considerar que no hi ha influència del substrat en el comportament al desgast dels dipòsits, ja que el seu gruix total és de ~30 µm. Com que tots els assaigs s'han dut a terme sota les mateixes condicions, la comparació dels volums desgastats ha de conduir a les mateixes conclusions que si es considera el factor de desgast. Tot i així, es dona igualment el valor del factor de desgast per tal de poder comparar aquests resultats amb els obtinguts sota altres condicions o per diferents mètodes d'assaig.

Segons aquests resultats, la resistència a l'abradió dels compòsits és major que la del dipòsit de NiP sense partícules. Això significa que la incorporació de partícules dures a la matriu de NiP augmenta la seva resistència al desgast, tant abans com després d'un tractament tèrmic. De fet, el factor de desgast d'un compòsit sense tractament tèrmic és equivalent al del dipòsit de NiP sense partícules i tractat tèrmicament.

L'efecte de la mida de partícula s'observa especialment en el cas de les nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Entre les micro-SiC i les nano-SiC no hi ha diferències significatives, probablement perquè la distribució de mida de partícula de les nano-SiC és molt àmplia (capítol 1) i l'estat d'agregació fa que el seu comportament sigui anàleg al de les micro-SiC. En canvi, hi ha una reducció substancial de mida quan es tracta de les nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que pot ser la causa d'un canvi en el mecanisme d'enduriment de la matriu quan s'hi incorporen i, per tant, de la resistència a l'abradió del compòsit NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respecte la resta dels dipòsits estudiats.

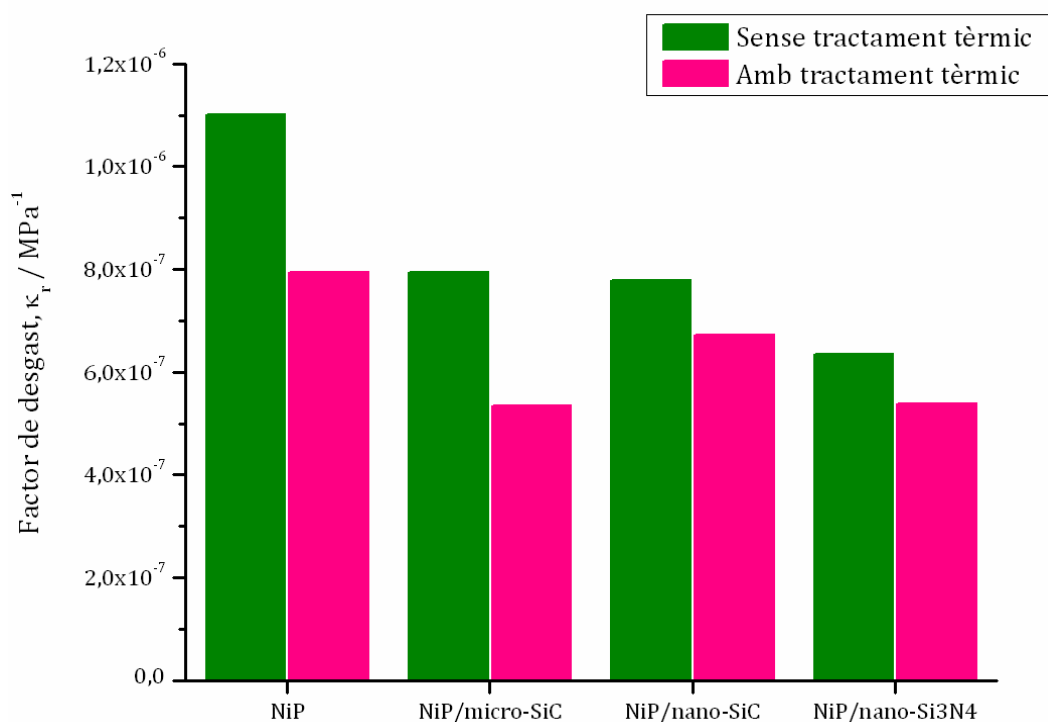


Figura 3.11. Factor de desgast,  $\kappa_r$ , dels dipòsits de NiP i els seus compòsits obtingut durant l'assaig de resistència a l'abrasió pel mètode de la microabrasió amb polidora còncava (modificat) emprant suspensió de diamant d'1  $\mu\text{m}$  com a material abrasiu. Càrrega aplicada: 40 g. Temps d'assaig: 5 min.

Dipòsit	Microabrasió		Pin-on-disc	
	$V_r / 10^6 \mu\text{m}^3$	$\kappa_r / \text{MPa}^{-1}$	$V_r / 10^6 \mu\text{m}^3$	$\kappa_r / \text{MPa}^{-1}$
NiP	22,9	$1,10 \cdot 10^{-6}$	1019,5	$2,41 \cdot 10^{-5}$
NiP t.t.	16,5	$7,93 \cdot 10^{-7}$	500,0	$1,18 \cdot 10^{-5}$
NiP/micro-SiC	16,5	$7,93 \cdot 10^{-7}$	635,4	$1,50 \cdot 10^{-5}$
NiP/micro-SiC t.t.	11,1	$5,34 \cdot 10^{-7}$	246,3	$5,82 \cdot 10^{-5}$
NiP/nano-SiC	16,2	$7,79 \cdot 10^{-7}$	770,7	$1,82 \cdot 10^{-5}$
NiP/nano-SiC t.t.	14,0	$6,73 \cdot 10^{-7}$	392,7	$9,28 \cdot 10^{-6}$
NiP/nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	13,2	$6,35 \cdot 10^{-7}$	-	-
NiP/nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> t.t.	11,2	$5,39 \cdot 10^{-7}$	-	-

Taula 3.6. Valors de volum de material desgastat,  $V_r$ , i factor de desgast,  $\kappa_r$ , obtinguts per diferents mètodes d'assaig de la resistència al desgast abrasiu. t.t.: Tractament tèrmic.



### 3.3.4 Determinació del factor de desgast per *pin-on-disc*

La resistència al desgast es pot avaluar també amb el mètode del *pin-on-disc* (capítol 2). Igual que en el cas anterior, el desgast que s'avalua amb aquest mètode és de tipus abrasiu. L'avantatge més interessant del *pin-on-disc* respecte la polidora còncaua és que permet l'avaluació de la fricció i el desgast simultàniament. En aquest cas, però, no es produeix un solc del qual se'n pugui calcular el volum, sinó que és tota la superfície de la mostra la que es desgasta. A partir de la densitat del compost i la massa perduda durant l'assaig, es pot fer un càlcul aproximat del volum desgastat i, per tant, del factor de desgast del recobriment,  $\kappa_r$ .

La incorporació de partícules de SiC augmenta la resistència al desgast del NiP, tant abans com després d'un tractament tèrmic (capítol 2). Els millors resultats s'han obtingut per les partícules més grans, amb la conclusió que la resistència al desgast està condicionada per algun altre factor a més de la duresa o la quantitat de partícules incorporades, com ara l'adhesió entre les partícules i la matriu o la formació de capes d'òxid.

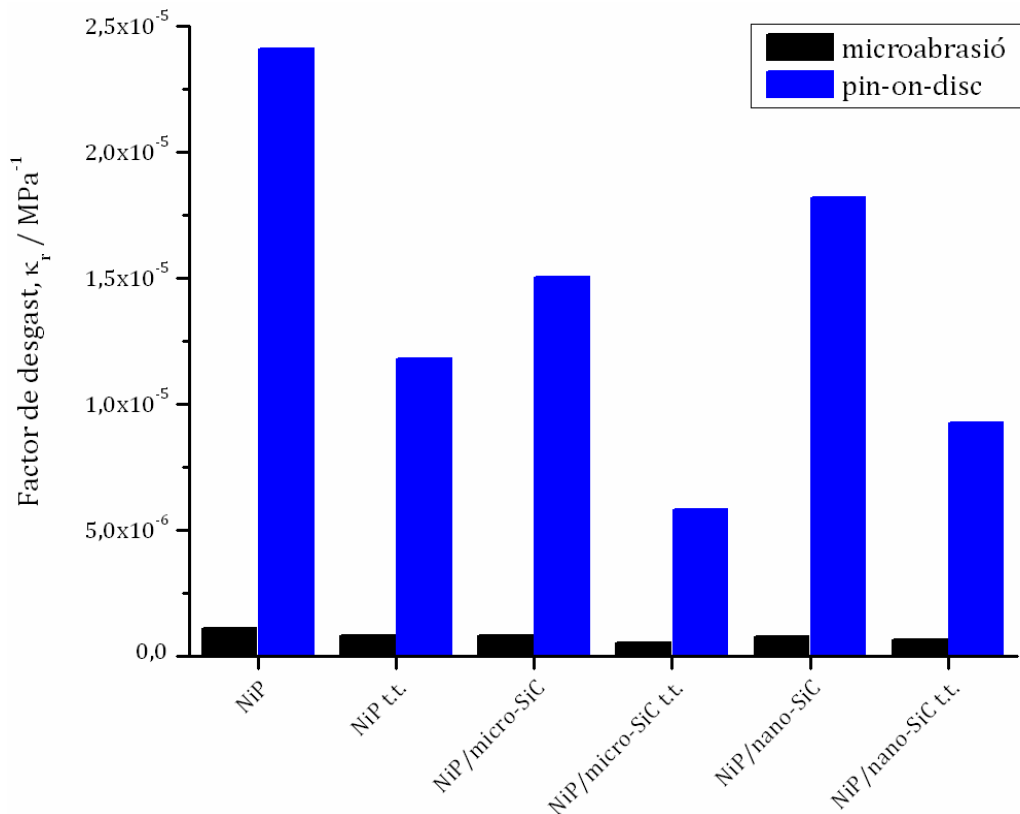


Figura 3.12. Comparació del factor de desgast dels dipòsits de NiP i NiP/SiC obtinguts per diferents mètodes d'assaig de resistència a l'abrasió.

Comparat amb el mètode de la microabrasió (Figura 3.12), el *pin-on-disc* és un mètode menys agressiu ja que els valors de  $\kappa_r$  obtinguts són dos ordres de magnitud inferiors

(Taula 3.6). De totes maneres, és important recordar que el factor de desgast és independent de la càrrega aplicada, la distància recorreguda i la duresa del material, però no d'altres condicions experimentals de l'assaig, com ara la mida de partícula de l'abrasiu utilitzat. En les dues tècniques comentades fins ara s'han utilitzat dos tipus d'abrasiu diferents, diamant (microabrasió) i SiC (*pin-on-disc*) i, per tant, el factor de desgast calculat no té perquè donar el mateix valor. Tot i així, la tendència obtinguda quant a l'efecte de la mida de partícula incorporada i del tractament tèrmic és la mateixa en totes dues tècniques.

### 3.3.5 Tècniques d'assaig de la resistència al desgast per lliscament

L'equipament estàndard per a la determinació de la fricció i el desgast per lliscament és el *pin-on-disc*. Anteriorment s'ha aplicat aquest mètode per a la caracterització de l'abrasió, on una de les dues parts (el disc) està constituïda per un material abrasiu. Per tal que la principal interacció a la interfície sigui el lliscament i no l'abrasió, cal que tant el *pin* com el disc siguin de materials amb rugositat similar.

Els pins dels tribòmetres emprats per caracteritzar la resistència al desgast per lliscament dels dipòsits d'aquest treball tenen geometria esfèrica, de manera que és més apropiat anomenar-los tribòmetres *ball-on-disc*. S'ha disposat d'un tribòmetre *ball-on-disc* diferent per cadascun dels tipus de desgast per lliscament a analitzar: unidireccional i bidireccional (*fretting*). Ambdós tenen la característica comuna de poder enregistrar el coeficient de fricció de manera simultània a l'assaig de desgast.

#### 3.3.5.1 Desgast per lliscament unidireccional

El tribòmetre *ball-on-disc* disponible ha estat dissenyat i construït a mida, per tal de poder assajar mostres de mida reduïda (Figura 3.13)[212]. S'han emprat boles de WC/Co de 6 mm de diàmetre sobre les quals s'ha aplicat una càrrega de 1267 g (12,4 N). La mostra a assajar actua de disc i gira a una velocitat de 60 rpm, generant un camí de desgast de 2,5 mm, comparable al de l'assaig de microabrasió (modificat). Tot i que l'ordre de magnitud de la càrrega aplicada pertany al rang macro, les característiques de l'equip permeten assajar els dipòsits de NiP i de NiP/SiC complint la norma de profunditat de penetració màxima admesa.

#### **Resultats**

En tots els assaigs s'ha observat que la bola ha quedat desgastada pels dipòsits, la qual cosa implica que en el desgast per lliscament unidireccional tant la mostra com la bola han patit desgast (Figura 3.14). Com que el mecanisme de desgast associat al lliscament pot provocar la transferència de material d'un sòlid a l'altre, s'han dut a terme anàlisis de composició per EDS de la superfície de les boles emprades i dels camins de desgast generats sobre els

dipòsits. En el cas de les boles, no s'hi ha detectat Ni, P ni Si, la qual cosa indica que, si hi ha hagut transferència de material, aquest no ha quedat adherit a la bola en forma de capa, sinó que pot haver quedat com a material de rebuig al voltant del camí de desgast.

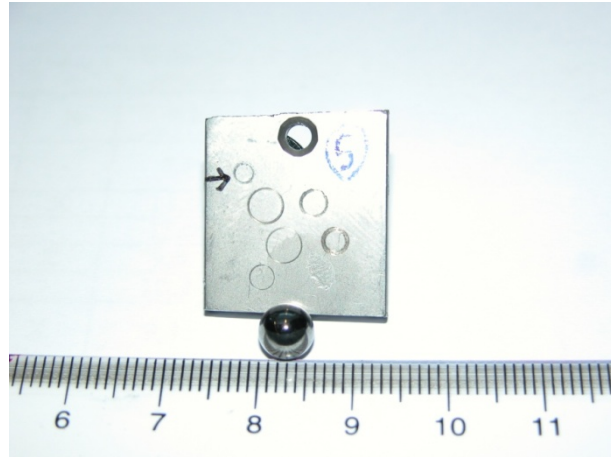


Figura 3.13. Imatge de la bola i la mostra emprades en els assaigs de desgast *ball-on-disc*.

La composició dels camins de desgast ha presentat més variacions. A part de Ni, P i Si esperats en el cas dels compòsits, s'ha detectat tungstè i cobalt en tots els casos i altes proporcions d'oxigen en algunes regions (Figura 3.15). La presència de W i Co s'atribueix al desgast de la bola, i la detecció d'oxigen podria ser deguda a la formació d'una capa d'òxid superficial durant el lliscament. Això indicaria que el mecanisme de desgast va associat a un procés d'oxidació, caracteritzat per una superfície desgastada amb una capa oxidada on els productes de desgast sovint s'identifiquen com a òxids [213].

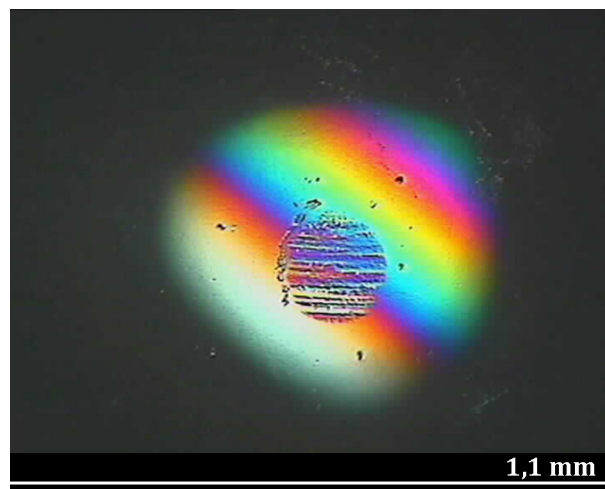


Figura 3.14. Imatge de microscòpia òptica d'una bola de WC/Co on s'observa el dany provocat durant l'assaig de desgast per lliscament unidireccional.

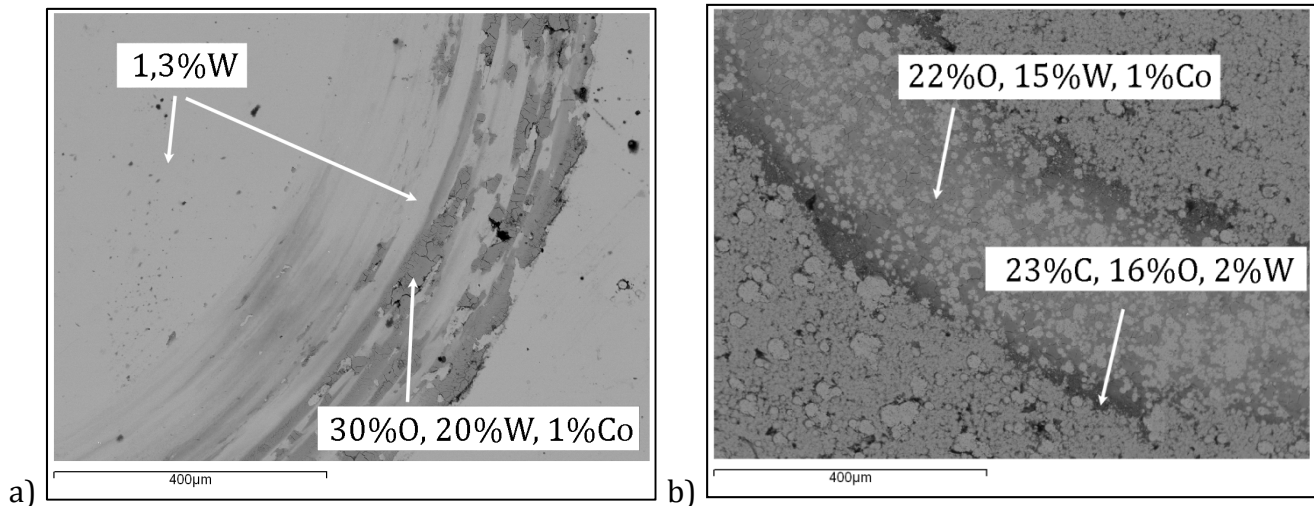


Figura 3.15. Imatge SEM d'electrons retrodispersats i composició (wt%) determinada en els camins de desgast produïts sobre dipòsits de a) NiP sense tractament tèrmic i b) NiP/nano-SiC amb tractament tèrmic.

El dipòsit de NiP ha presentat un factor de desgast al lliscament unidireccional més elevat, que indica la resistència al desgast més baixa (Figura 3.16). La incorporació de partícules ha augmentat la resistència al desgast del NiP en un 27%, però els millors resultats s'han obtingut després d'un tractament tèrmic, especialment en el cas del NiP/nano-SiC, que redueix el factor de desgast del NiP de  $1,54 \cdot 10^{-8}$  a  $1,28 \cdot 10^{-10}$  MPa<sup>-1</sup> (Taula 3.7). Com que el lliscament està molt influenciat per la rugositat superficial, es podria atribuir aquesta elevada resistència al desgast a la morfologia nodular característica dels dipòsits de NiP/nano-SiC i a l'efecte del tractament tèrmic d'enduriment sobre aquest tipus de dipòsits. De fet, l'observació amb detall del camí de desgast dels dipòsits de NiP/SiC indica un mecanisme de desgast diferent per cada mida de partícula (Figura 3.17). El NiP/nano-SiC mostra uns nòduls més aviat premsats, que han patit menys deformació plàstica que en el cas del NiP/micro-SiC.

<b>Ball-on-disc</b> <b>Lliscament unidireccional</b>	$V_r / 10^6 \mu\text{m}^3$	$\kappa_r / \text{MPa}^{-1}$
NiP	107,9	$1,54 \cdot 10^{-8}$
NiP t.t.	8,4	$1,20 \cdot 10^{-9}$
NiP/micro-SiC	79,2	$1,13 \cdot 10^{-8}$
NiP/micro-SiC t.t.	3,3	$4,70 \cdot 10^{-10}$
NiP/nano-SiC	96,3	$1,37 \cdot 10^{-8}$
NiP/nano-SiC t.t.	0,9	$1,28 \cdot 10^{-10}$

Taula 3.7. Valors de volum de material desgastat,  $V_r$ , i factor de desgast,  $\kappa_r$ , obtinguts per *ball-on-disc* unidireccional. t.t.: Tractament tèrmic.

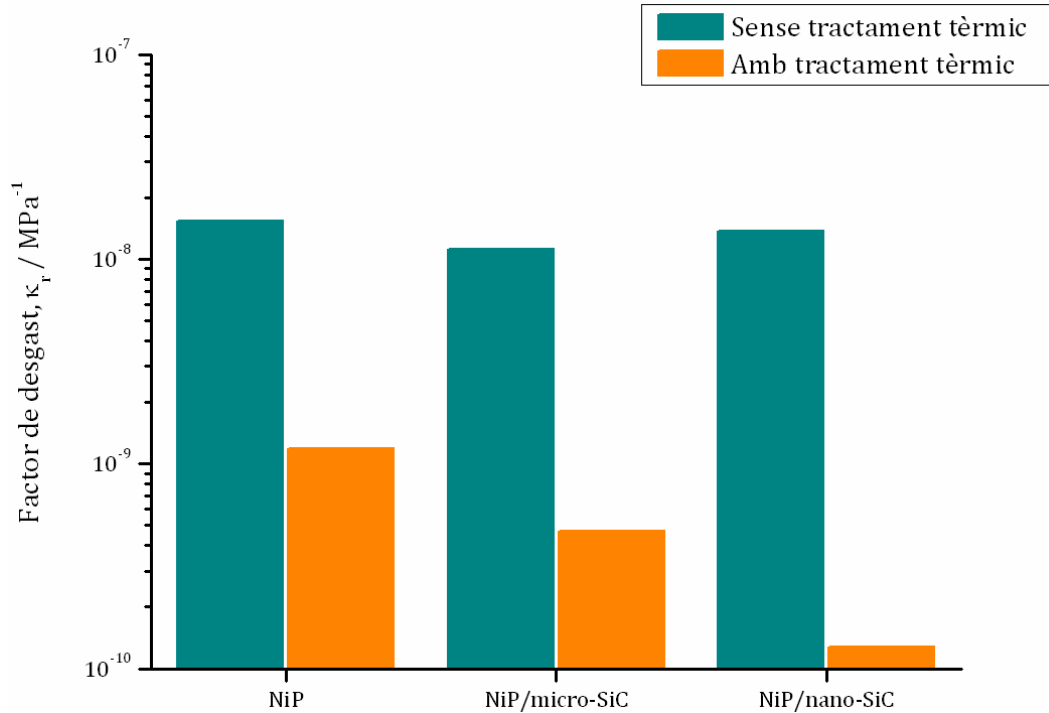


Figura 3.16. Factor de desgast,  $\kappa_r$ , dels dipòsits de NiP i NiP/SiC determinats en un assaig de desgast per lliscament unidireccional.

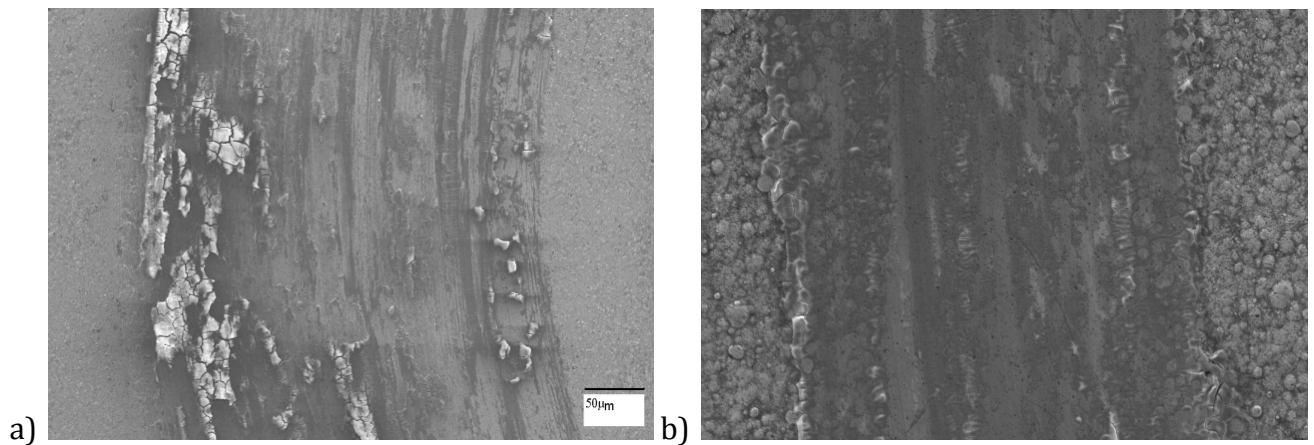


Figura 3.17. Imatges SEM d'electrons secundaris d'una regió del camí de desgast originat per lliscament unidireccional sobre la superfície del dipòsit. a) NiP/micro-SiC, b) NiP/nano-SiC.

### 3.3.5.2 Desgast per lliscament bidireccional (*fretting*)

El tribòmetre emprat pels assaigs de *fretting* ha estat també dissenyat i construït a mida. En aquest cas s'han emprat boles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 mm de diàmetre i s'ha aplicat una càrrega normal de 2 – 5 N, amb una freqüència d'oscil·lació de 2 – 5 Hz i una amplitud de desplaçament de 100  $\mu\text{m}$ . El nombre de cicles ha estat de  $10^4$  –  $2 \cdot 10^4$  (Taula 3.8).

Condicions d'assaig	Càrrega aplicada / N	Nombre de cicles
C1	2	$10^4$
C2	2	$2 \cdot 10^4$
C3	5	$10^4$

Taula 3.8. Nomenclatura dels diferents assaig de *fretting* que s'han dut a terme.

El volum de material desgastat es determina de la mateixa manera que en els assaigs de microabradió, és a dir, per interferometria de llum blanca després de rentar les mostres amb etanol durant 15 minuts i agitació per ultrasons i considerant que la secció del camí de desgast té forma semi-el·líptica (Equació 3.14). En alguns casos, el dany produït a la bola s'analitza per OM, SEM i EDS.

### **Resultats**

Per entendre el mecanisme de desgast dels recobriments s'ha fet un estudi de les superfícies desgastades per microscòpia electrònica i EDS. En general, s'han observat dos tipus de morfologies corresponents a les mostres abans i després de tractar tèrmicament. El camí de desgast corresponent als dipòsits acabats d'obtenir ha mostrat una superfície desgastada amb presència d'una capa oxidada característica de processos de desgast amb oxidació (Figura 3.18). L'anàlisi EDS de les àrees fosques (vora i interior del camí de desgast, Taula 3.9) ha revelat la presència d'oxigen i alumini en el camí de desgast, la qual cosa confirma que hi ha hagut transferència de material des de la bola. Als dipòsits tractats tèrmicament (Figura 3.19), la presència d'aquesta capa d'òxid només s'ha detectat a les vores dels camins de reacció. Aquestes capes d'òxid són molt primes i transparents i el centre del camí de reacció ha estat menys danyat per l'elevada duresa que adquireixen els dipòsits després d'un tractament tèrmic. La formació de la capa protectora d'òxid no depèn de la presència de partícules SiC al dipòsit, ni de la seva mida ni de les condicions experimentals de l'assaig de desgast.

Composició / wt.%		Ni	P	Si	O	Al
NiP	Superfície	87,73	8,18	-	-	-
	Camí de desgast	60,61	5,89	-	27,08	2,86
	Vora	61,47	6,07	-	26,08	2,83
NiP t.t.	Superfície	77,49	7,31	-	13,61	-
	Camí de desgast	87,04	10,49	-	2,47	-
	Vora	59,30	4,11	-	32,06	4,53
NiP/micro-SiC	Superfície	69,15	8,59	7,21	1,38	-
	Camí de desgast	43,45	5,45	3,67	40,10	5,03
	Vora	50,04	6,41	5,27	30,35	3,80
NiP/micro-SiC t.t.	Superfície	66,17	7,21	6,82	10,15	-
	Camí de desgast	71,13	10,51	7,41	3,34	-
	Vora	47,67	4,38	5,03	34,21	5,00
NiP/nano-SiC	Superfície	75,87	8,75	6,15	0,61	-
	Camí de desgast	48,16	5,09	2,72	36,59	5,17
	Vora	52,40	6,54	4,71	25,64	3,05
NiP/nano-SiC t.t.	Superfície	71,57	7,15	4,99	10,07	-
	Camí de desgast	77,28	10,24	5,44	2,47	-
	Vora	55,73	3,87	3,09	30,14	4,77

Taula 3.9. Anàlisi composicional obtingut per EDS dels dipòsits de NiP i NiP/SiC abans i després d'un tractament tèrmic (t.t.). Mesures efectuades sobre la superfície neta, la vora i l'interior del camí de desgast format durant l'assaig *ball-on-disc* bidireccional sota les condicions C1.

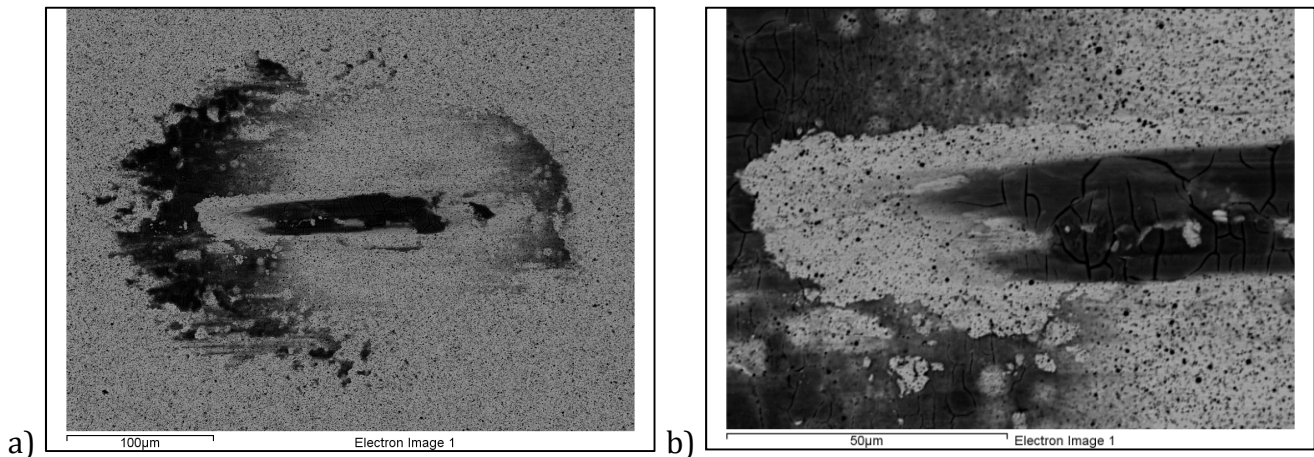


Figura 3.18. Imatges SEM d'electrons retrodispersats del camí de reacció (a) i un detall del mateix (b) corresponents a un dipòsit de NiP/nano-SiC sense tractament tèrmic després d'un assaig de desgast bidireccional sota les condicions C1.

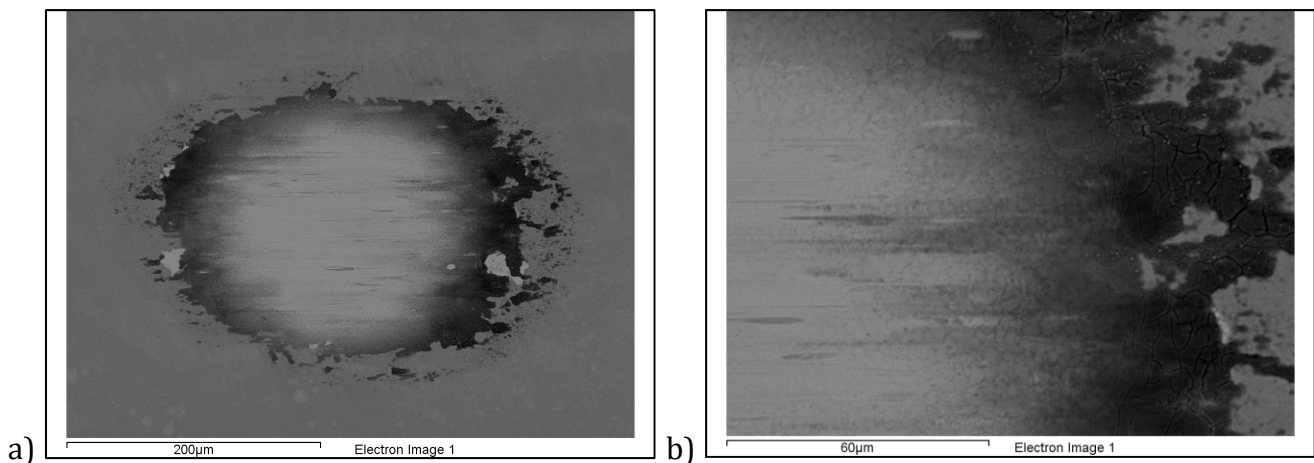


Figura 3.19. Imatges SEM d'electrons retrodispersats del camí de reacció (a) i un detall del mateix (b) corresponents a un dipòsit de NiP amb tractament tèrmic després d'un assaig de desgast bidireccional sota les condicions C3.

El factor de desgast dels dipòsits de NiP i NiP/micro-SiC han tingut comportaments similars (Figura 3.20). Les mostres acabades de dipositar són més toves i el factor de desgast ha augmentat amb la càrrega aplicada però no depèn de la distància recorreguda. Després d'un tractament tèrmic, el desgast s'ha reduït però s'ha independitzat de la càrrega. No obstant això, l'enduriment provocat pel tractament tèrmic i la incorporació de partícules ha promogut una disminució del factor de desgast sota una càrrega aplicada elevada (condicions C3) a gairebé uns valors tan baixos com els obtinguts sota una càrrega menor (condicions C2) (Taula 3.7).



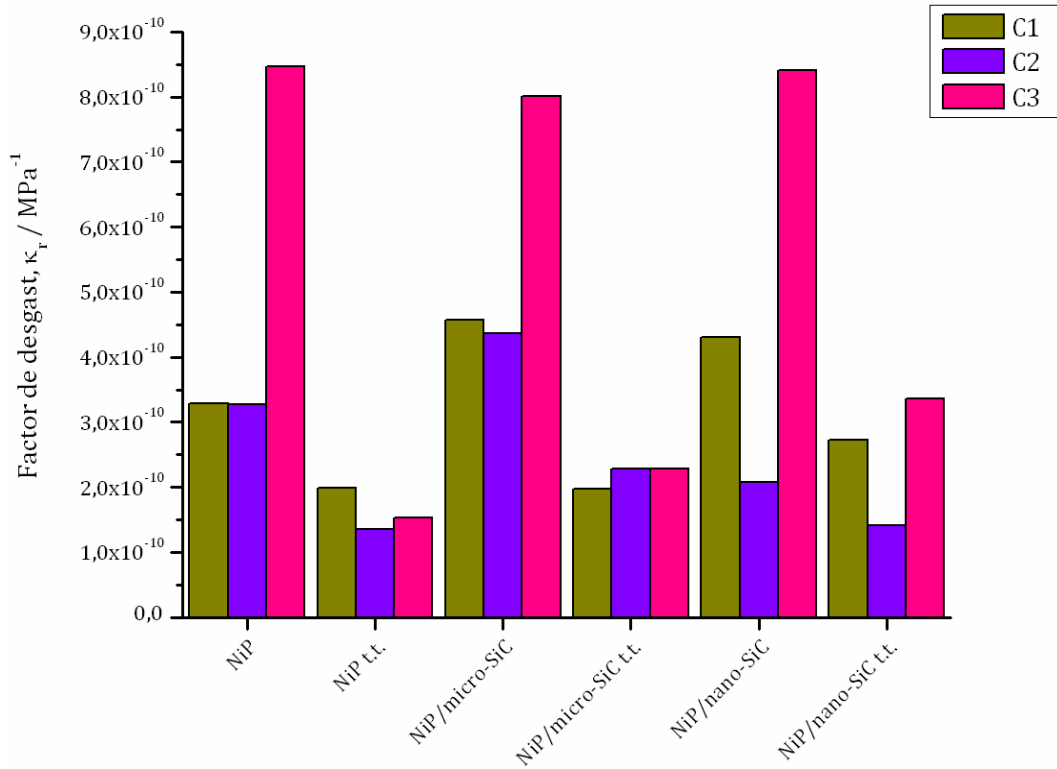


Figura 3.20. Factor de desgast dels dipòsits de NiP i NiP/SiC abans i després d'un tractament tèrmic (t.t.) determinat en assaigs *ball-on-disc* bidireccional contra boles d'alúmina sota diferents condicions.

<i>Ball-on-disc</i> Lliscament bidireccional	C1		C2		C3	
	$V_r / \mu\text{m}^3$	$\kappa_r / \text{MPa}^{-1}$	$V_r / \mu\text{m}^3$	$\kappa_r / \text{MPa}^{-1}$	$V_r / \mu\text{m}^3$	$\kappa_r / \text{MPa}^{-1}$
NiP	1313,7	$3,28 \cdot 10^{-10}$	2616,4	$6,54 \cdot 10^{-10}$	8463,83	$2,12 \cdot 10^{-10}$
NiP t.t.	797,43	$1,99 \cdot 10^{-10}$	1080,45	$2,70 \cdot 10^{-10}$	1538,77	$3,85 \cdot 10^{-10}$
NiP/micro-SiC	1828,21	$4,57 \cdot 10^{-10}$	3497,59	$8,74 \cdot 10^{-10}$	8017,98	$2,00 \cdot 10^{-9}$
NiP/micro-SiC t.t.	791,76	$1,98 \cdot 10^{-10}$	1825,62	$4,56 \cdot 10^{-10}$	2286,21	$5,72 \cdot 10^{-10}$
NiP/nano-SiC	1720,65	$4,30 \cdot 10^{-10}$	1666,93	$4,17 \cdot 10^{-10}$	8408,05	$2,10 \cdot 10^{-9}$
NiP/nano-SiC t.t.	1089,42	$2,72 \cdot 10^{-10}$	1127,11	$2,82 \cdot 10^{-10}$	3360,24	$8,40 \cdot 10^{-10}$

Taula 3.10. Valors de volum de material desgastat,  $V_r$ , i factor de desgast,  $\kappa_r$ , obtinguts per *ball-on-disc* bidireccional. t.t.: Tractament tèrmic.

Comparant els dos tipus de lliscament, el *ball-on-disc* unidireccional provoca un desgast sobre els dipòsits que és molt diferent en funció de si la mostra ha estat tractada tèrmicament o no. En canvi, la capa d'òxid que es genera durant el *fretting* augmenta considerablement la resistència al desgast de les mostres no tractades fins al nivell de les tractades tèrmicament (Figura 3.21).

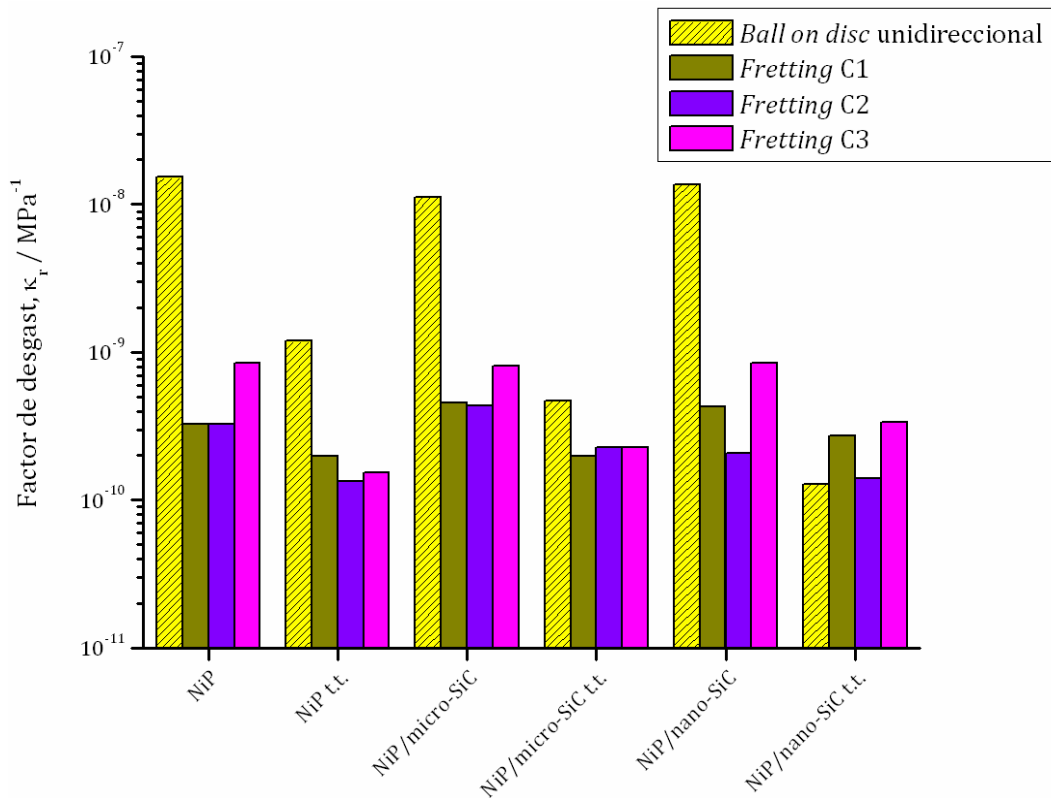


Figura 3.21. Comparació del factor de desgast dels dipòsits de NiP i NiP/SiC obtinguts per diferents mètodes d'assaig de resistència al lliscament.

### 3.3.6 Aplicació de la microscòpia de forces atòmiques (AFM) a la determinació de la resistència al desgast

Com que avui dia les dimensions dels components, com ara les dels dispositius microelectromecànics o MEMS, disminueixen constantment, creix la necessitat de determinar les propietats mecàniques i tribològiques dels materials a escala micro, nano i, fins i tot, picomètrica. Aquest tipus d'estudis són també cada vegada més importants per a la caracterització de dipòsits ultraprims. Amb l'avinentesa del desenvolupament de les microscòpies de sonda, particularment de la microscòpia de forces atòmiques (AFM), és possible d'estudiar les propietats dels materials a escala petita i aplicant càrregues baixes.

La AFM s'aplica cada vegada més a l'estudi de propietats tribològiques de les superfícies des d'escala atòmica i molecular fins al rang micromètric. Escollint la punta adequada, la AFM es pot usar per dur a terme assaigs de:

- Microratllat, microdesgast, nanofabricació, nanomecanitzat, nano/picoindentació
- Mesures de potencial superficial
- Mesures localitzades d'elasticitat superficial

En moltes de les interfícies sòlid – sòlid de rellevància tecnològica, susceptibles de patir desgast, el contacte es dona en les asperitats superficials. La punta de la AFM simula una sola asperitat que recorre la superfície. Utilitzant els sensors adequats, la AFM permet determinar dureses per nano/picoindentació instrumentada amb profunditats de penetració de tan sols 1 nm. A més, el ratllat i la indentació a escala nano permeten d'estudiar l'adhesió i la resistència a la deformació de capes ultraprimes.

Sota el mode de potencial superficial, la AFM permet d'estudiar els mecanismes de desgast i detectar-ne els seus precursors. Sobre materials compòsits, es poden obtenir mapes d'elasticitat i la caracterització *in situ* de la deformació local de la superfície dels materials ajuda a entendre millor els seus mecanismes de fractura. Tots aquests estudis són directament aplicables als fenòmens superficials i interfacials dels microdispositius electrònics i magnètics. La mateixa punta també es pot utilitzar per fabricar i mecanitzar components a escala nano i com a control rutinari del dany localitzat i/o dels canvis topogràfics dels components després dels assaigs. Una gran varietat de polímers, ceràmics i recobriments durs han estat estudiats amb aquesta tecnologia i els resultats es recullen, en gran part, en els treballs de B. Bhushan [214].

### 3.3.6.1 Descripció del mètode

Dins d'aquesta secció, destinada a avaluar els diferents mètodes a l'abast per a la caracterització de les propietats de duresa i desgast dels dipòsits de NiP i els seus compòsits, s'ha considerat la AFM com a alternativa a les tècniques descrites anteriorment i com a únic mètode disponible que treballa dins el rang nano d'aplicació de càrrega. Això comporta una sèrie d'avantatges però també d'inconvenients: avaluació d'àrees petites i localitzades, temps de mesura i adquisició d'imatges, dependència d'assistència tècnica, necessitat d'un calibratge acurat, etc.

En general, pels assaigs de desgast s'utilitza una punta de diamant que fa un escombrat sobre la mostra sota diferents càrregues aplicades durant un nombre de cicles determinat. De fet, la AFM no aplica directament una càrrega sinó un potencial i fan falta alguns paràmetres característics de la punta emprada en cada assaig per conèixer la càrrega efectiva aplicada (com ara la constant de rigidesa). S'enregistra una imatge de la superfície de la mostra abans i després de l'assaig per obtenir la topografia inicial i final, escombrant una àrea més gran que la regió assajada per tal d'observar bé els efectes del desgast.

En una primera aproximació a l'ús de la AFM en aquesta tesi, s'ha volgut comparar la resistència al desgast de dos acers amb un recobriment A i un recobriment B. Com que existeixen al mercat puntes de AFM de diferents materials, la tècnica ofereix una gran versatilitat i s'estableixen unes condicions sota les quals es desgasta una àrea determinada. Atesa la rugositat de les mostres, ~15 nm, es determina que l'àrea màxima adequada per ser desgastada i que se'n pugui obtenir una bona imatge és de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ .

### 3.3.6.2 Resultats

S'ha dut a terme l'escombrat amb una punta de diamant aplicant el potencial més baix possible a la punta i a una velocitat lineal de  $5 \mu\text{ms}^{-1}$ . S'han enregistrat imatges abans i després de l'assaig de desgast d'una mida de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  que comprèn l'àrea afectada. La punta de diamant ha resultat ser massa dura per aquests recobriments: el desgast superficial produït amb la mínima càrrega aplicada és tant elevat que no es pot ni mesurar (Figura 3.22).

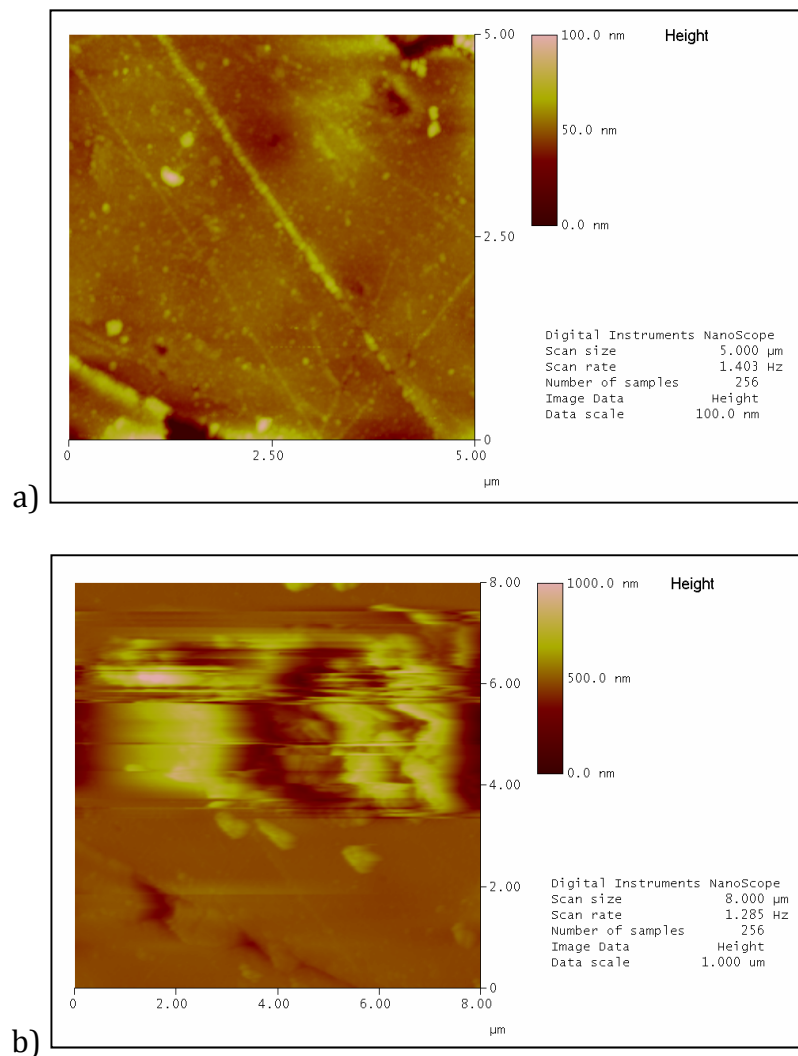


Figura 3.22. Imatges de AFM de la superfície del recobriments A abans (a) i després (b) de l'assaig de desgast amb punta de diamant.

S'ha utilitzat una segona punta convencional de silici, menys dura que la de diamant, amb una constant d'elasticitat de  $42 \text{Nm}^{-1}$ . La càrrega aplicada es calcula a partir del voltatge, de la constant d'elasticitat i la sensibilitat de la punta. No ha estat possible obtenir aquesta última dada així que, per tal de comparar, es donen els valors del potencial aplicat.

D'aquesta manera s'ha aconseguit produir un desgast controlat, mesurable i comparable sota diferents potencials (Figura 3.23).

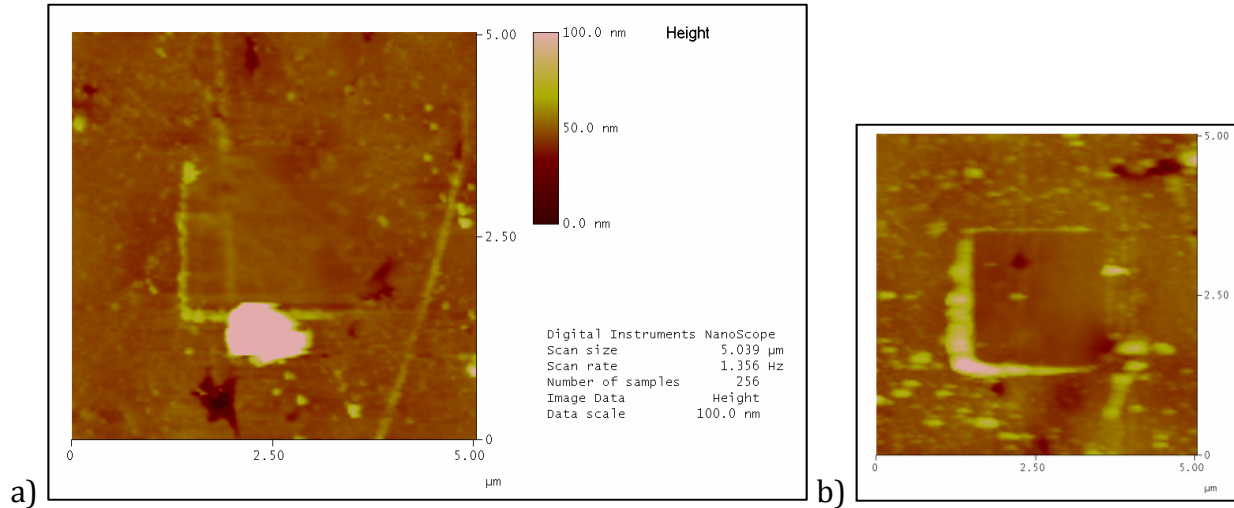


Figura 3.23. Imatges de AFM de la superfície de la mostra després de l'assaig de desgast sota dos voltatges diferents: a) 0,5 V i b) 1 V.

Per tal de mesurar la profunditat de l'àrea desgastada, s'ha restat l'alçada entre dos mateixos punts del mateix perfil sobre les imatges enregistrades abans i després de cada assaig. El programari de tractament d'imatges permet obtenir un perfil mitjà perquè la mesura sigui més representativa.

Les imatges enregistrades abans i després de l'assaig de desgast (Figura 3.24) i les mesures realitzades (Taula 3.11) indiquen que hi ha poca diferència entre el desgast produït a 6 i a 8 V però sí que hi ha molta influència del nombre de cicles durant els que s'aplica el potencial. Això és comprensible si s'entén que el nombre de cicles és una magnitud anàloga a la distància recorreguda per un *pin* sobre el disc en un assaig *pin-on-disc*, per exemple: a major distància recorreguda o nombre de cicles, major és el desgast produït.

Mostra	Cicles	Voltatge / V	Profunditat / nm
Recobriment A	5	6	27,182
Recobriment A	5	8	27,753
Recobriment A	10	8	51,400
Recobriment B	5	8	15,449

Taula 3.11. Profunditat de l'àrea desgastada i voltatge aplicat durant un assaig de desgast de diferents recobriments amb AFM utilitzant una punta de silici.

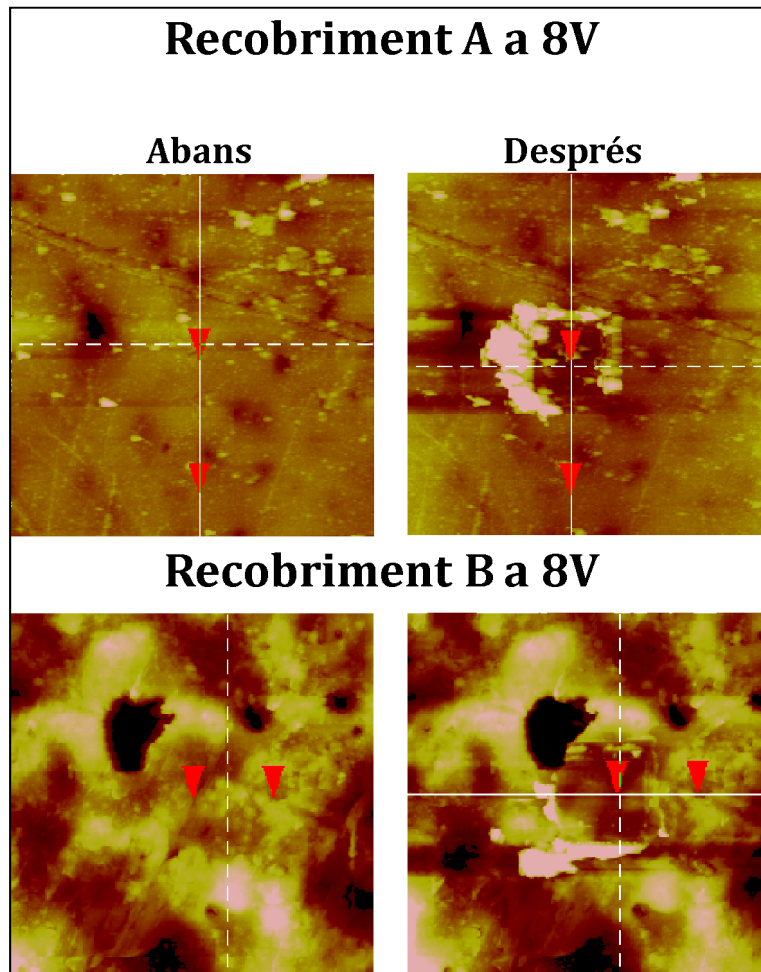


Figura 3.24. Imatges de AFM enregistrades abans i després d'un assaig de desgast de 5 cicles sobre el recobriment A i el recobriment B.

### 3.4 Caracterització de la fricció dels recobriments

La fricció és la resistència al moviment durant el lliscament o rodament que experimenta un cos sòlid en moure's sobre un altre amb el qual està en contacte. Aquesta resistència depèn de les característiques de les superfícies: de la interacció molecular (adhesió) i mecànica entre les parts. Igual que el desgast, la fricció no és una propietat del material sinó que és una resposta integral del sistema.

La força de fricció,  $F_f$ , és la força de resistència que actua en una direcció oposada a la direcció del moviment i es relaciona amb la força normal aplicada sobre el cos en moviment,  $F_n$ , mitjançant el coeficient de fricció (COF),  $\mu$  (Equació 3.15). Existeixen dos tipus de fricció:

- Fricció estàtica, caracteritzada per  $\mu_s$ : relacionada amb la força que cal per iniciar el procés de moviment i que sempre és superior a la fricció dinàmica posterior ( $\mu_s \geq \mu_d$ ).
- Fricció de lliscament, cinètica o dinàmica, caracteritzada per  $\mu_d$ : entre dos objectes que tenen un moviment relatiu entre ells.

Equació 3.15.

$$F_f = \mu F_n$$

El coeficient de fricció és un paràmetre escalar adimensional que es determina experimentalment, que pot prendre valors des de  $\sim 0$  fins a  $>1$  i que, per cada parell de materials estudiat, depèn dels mateixos materials i de la interfície de contacte així com de les variables del sistema (temperatura, velocitat, condicions ambientals, etc.).

#### 3.4.1 Determinació del coeficient de fricció per microratllat

L'assaig de microratllat, o *scratch test*, es basa en l'aplicació d'una càrrega (constant o variable) tot desplaçant un indentador sobre la superfície recoberta que es vol estudiar (Figura 3.25). Simultàniament s'enregistren, entre d'altres, la fricció i la penetració produïdes per la força aplicada. Tot i que és un mètode molt utilitzat per caracteritzar l'adhesió dels recobriments, també es pot aplicar per determinar el coeficient de fricció.

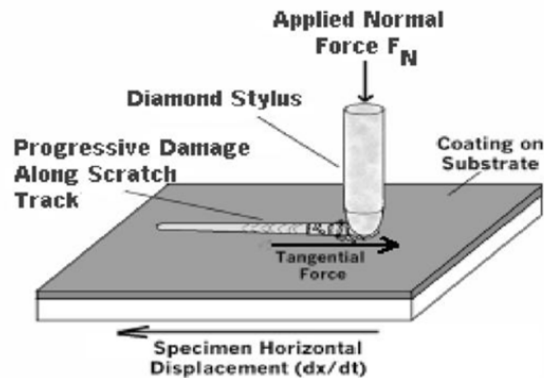


Figura 3.25. Representació esquemàtica de l'assaig de microratllat.

Aquesta tècnica presenta els següents avantatges:

- Permet dur a terme assaigs a càrrega constant o progressiva amb una longitud màxima d'escombrat/ratllat de 20 mm.
- Permet dur a terme indentacions (longitud de ratllat = 0 mm). Podria ser utilitzat com a alternativa per mesures de duresa.
- Permet dur a terme assaigs sobre superfícies relativament petites, obtenint informació sobre el COF a partir de longituds curtes de ratllat.
- La resolució de la força aplicada i de la mesura del moviment tangencial i la força de fricció, de l'ordre dels mN, fa que el microratllat sigui un mètode de mesura del coeficient de fricció potencialment molt millor que el *pin-on-disc*.

Ara bé, cal anar en compte amb el gruix total de la mostra, ja que la càrrega puntual aplicada pot ser molt elevada i provocar la deformació de la proveta (Figura 3.26). Per l'assaig dels dipòsits de NiP i els seus compòsits, s'han utilitzat substrats de 2 mm de gruix per evitar aquestes deformacions.



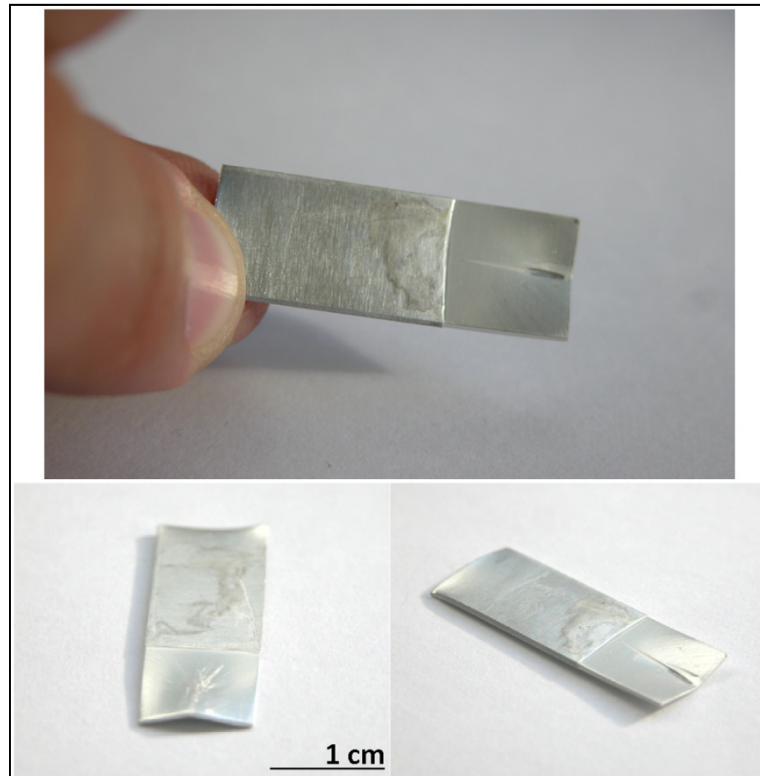


Figura 3.26. Provetes primes deformades per l'aplicació de la càrrega en un assaig de ratllat.

### 3.4.1.1 Condicions experimentals d'assaig

L'equip de microratllat disponible aplica forces en el rang macro (de 1 a 200 N) amb un indentador de punta cònica de diamant de 200  $\mu\text{m}$  de radi. Per cada mesura primer s'ha efectuat un escombrat/ratllat a una càrrega constant petita (*pre-scan*) per corregir automàticament la desviació de la mesura causada per la topografia superficial (per exemple, si la proveta és cilíndrica o corbada). Aquest tipus d'escombrat també es fa al final de la mesura per avaluar la profunditat residual (*post-scan*).

S'han dut a terme assaigs sobre els dipòsits de NiP i NiP/SiC amb l'objectiu de determinar el coeficient de fricció. Per això s'ha aplicat una càrrega constant de 10 N en una longitud de 4 mm a una velocitat de 4  $\text{mmmin}^{-1}$ .

### 3.4.1.2 Resultats

La profunditat de penetració màxima registrada durant els assaigs ha estat de 3,1  $\mu\text{m}$ , la qual cosa indica que els COF mesurats corresponen únicament als dipòsits i que no hi ha contribució del substrat (Taula 3.12). A més, la penetració residual màxima ha estat de tant sols 0,8  $\mu\text{m}$ . Aquesta profunditat és la que resta després de la recuperació elàstica del material, anàloga a les empremtes que es mesuren en la microduresa Vickers.

	COF		Penetració / $\mu\text{m}$		Penetració residual / $\mu\text{m}$	
	Sense t.t.	Amb t.t.	Sense t.t.	Amb t.t.	Sense t.t.	Amb t.t.
<b>NiP</b>	0,066 $\pm$ 0,004	0,077 $\pm$ 0,005	2,7 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,1	0,8 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,1
<b>NiP/micro-SiC</b>	0,103 $\pm$ 0,008	0,094 $\pm$ 0,003	3,1 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1
<b>NiP/nano-SiC</b>	0,077 $\pm$ 0,004	0,080 $\pm$ 0,003	2,5 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,2	0,7 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,2

Taula 3.12. Coeficient de fricció i penetració màxima registrada durant els assaigs de microratllat dels dipòsits de NiP i NiP/SiC obtinguts a partir d'un bany comercial. t.t.: tractament tèrmic.

El mètode del microratllat té una precisió en la mesura del COF molt més elevada que les altres tècniques i l'enregistrament mostra la primera fase habitual d'adaptació, però molt més reduïda. Els valors de COF s'han estabilitzat ràpidament i s'han mantingut constants durant tot el recorregut (Figura 3.27). Ara bé, els valors obtinguts són molt baixos,  $\leq 0,1$ , i no es corresponen amb els valors habituals de fricció de metalls. De fet, la majoria de materials tenen COF en sec entre 0,3 i 0,6 i la disminució d'aquests valors només s'assoleix en condicions de lubricació o amb materials amb propietats antiadherents [215-218]. Els resultats es podrien atribuir a que la punta que s'utilitza té un diàmetre de 200  $\mu\text{m}$  i el tipus de contacte que s'estableix entre la punta i la superfície és molt més localitzat que no pas en el *pin-on-disc* [219, 220]. A més, cal tenir també present que el parell de materials en contacte és diamant – NiP. Per tant, es considera que la tècnica de microratllat serveix per avaluar la fricció a una escala diferent, tot i que la càrrega aplicada correspongui al rang macro. En aquest context, la incorporació de partícules al dipòsit de NiP augmenta la seva fricció però no s'han observat diferències significatives en el COF dels dipòsits de NiP i NiP/SiC causades pel tractament tèrmic de les mostres.

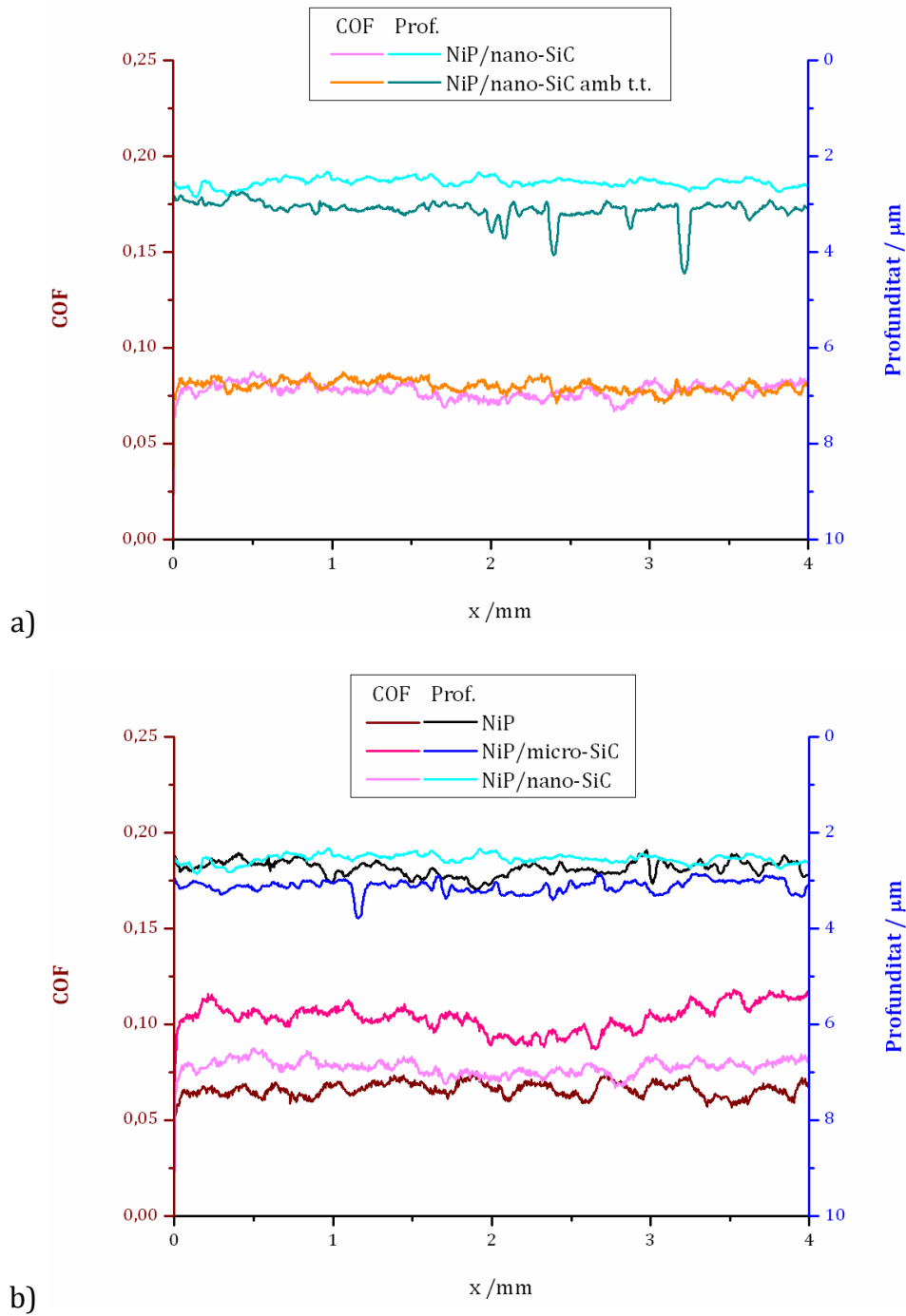


Figura 3.27. Evolució del COF i la profunditat de penetració durant l'assag de microratllat sota una càrrega aplicada constant de 10 N. a) Influència del tractament tèrmic al dipòsit de NiP/nano-SiC. b) Influència de la mida de partícula.

### 3.4.2 Fricció per lliscament unidireccional

L'enregistrament del coeficient de fricció (COF) amb l'equip d'assaig *ball-on-disc* és més sensible que el de l'equip *pin-on-disc* emprat en els assaigs d'abrasió (capítol 2). En contacte lliscant amb una superfície de WC/Co, el NiP presenta un coeficient de fricció de 0,68, molt menor que quan està en contacte amb un medi abrasiu (Figura 3.28). Els valors de COF obtinguts pels altres dipòsits no presenten tanta variabilitat com en el cas de l'abrasió (Taula 3.13, els valors corresponents al *pin-on-disc* es tornen a presentar aquí per facilitar la lectura). Tenint en compte la desviació estàndard, s'observa que ni la incorporació de partícules ni el tractament tèrmic de la superfície de NiP no varien la seva fricció al lliscament. La morfologia i/o rugositat superficial dels dipòsits influeix sobre la fricció durant la primera etapa d'ajustament però després n'és independent, un cop estabilitzat el COF en cada cas.

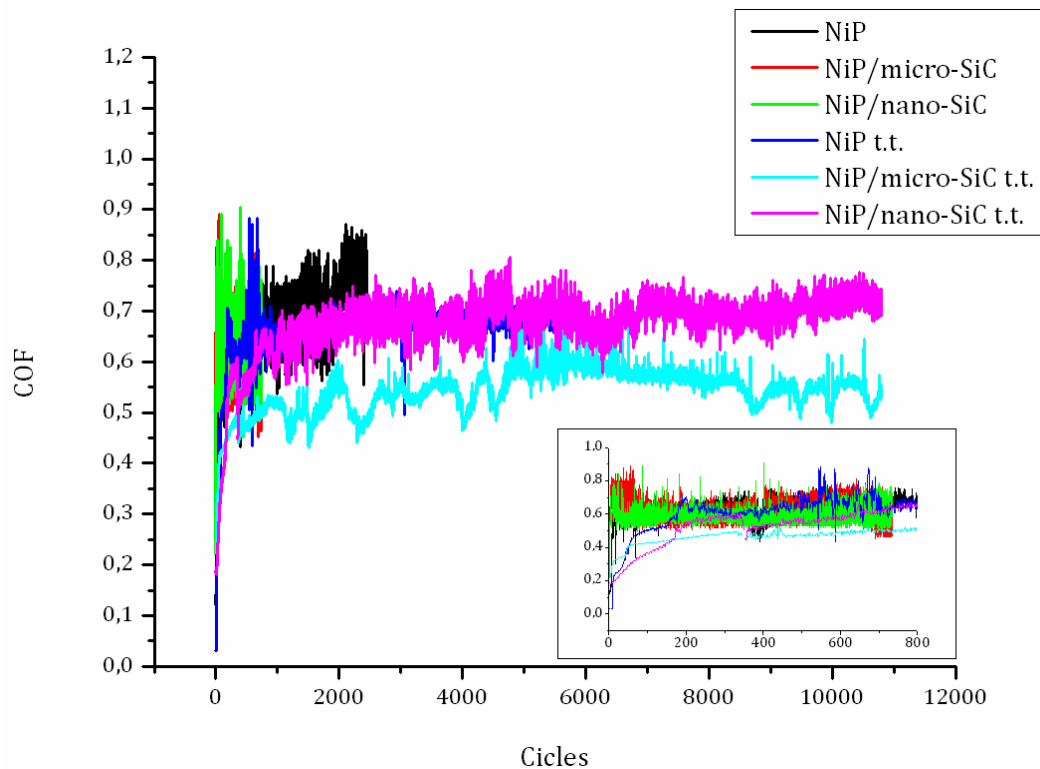


Figura 3.28. Evolució del coeficient de fricció dels dipòsits de NiP i NiP/SiC amb i sense tractament tèrmic (t.t.) obtinguts en un assaig de desgast *ball-on-disc* unidireccional.

COF	<i>Ball-on-disc</i> unidireccional		<i>Pin-on-disc</i>	
	Sense t.t.	Amb t.t.	Sense t.t.	Amb t.t.
NiP	0,68±0,07	0,67±0,05	0,86±0,06	0,51±0,05
NiP/micro-SiC (13 wt.%)	0,63±0,07	0,54±0,04	0,74±0,05	0,44±0,05
NiP/nano-SiC (6 wt.%)	0,59±0,06	0,68±0,06	0,76±0,11	0,44±0,04

Taula 3.13. Coeficient de fricció dels dipòsits de NiP i NiP/SiC amb i sense tractament tèrmic (t.t.) determinat en un assaig de desgast *ball-on-disc* unidireccional utilitzant una bola de WC/Co.

### 3.4.3 Fricció per lliscament bidireccional

Com en els cas anterior, el COF dels dipòsits de NiP i NiP/SiC contra les boles d'alúmina s'estabilitza després d'una fase inicial en un estat estacionari que es manté fins al final de l'assaig (Taula 3.14). El COF dels dipòsits de NiP sense partícules s'ha determinat en 0,50 i és independent de la càrrega aplicada o del tractament tèrmic. La generació d'una capa d'òxid d'elevada duresa a la interfície de contacte amb la bola no té cap efecte lubricant i no s'ha observat cap disminució del COF, que ha romàs pràcticament constant durant tot l'assaig. L'addició de les partícules de SiC comporta un augment de la fricció per la seva elevada duresa i propietats abrasives. Atesa l'elevada rugositat superficial dels dipòsits compòsits, promoguda per la incorporació de les partícules, el COF dels dipòsits de NiP/SiC és sempre major que en el dels dipòsits de NiP sense partícules, arribant a una mitjana de 0,65. Tampoc s'ha trobat una forta dependència ni amb la càrrega aplicada ni amb el tractament tèrmic.

COF	C1	C2	C3
NiP	0,512 ± 0,006	0,482 ± 0,005	0,468 ± 0,004
NiP t.t.	0,490 ± 0,013	0,479 ± 0,007	0,487 ± 0,005
Micro SiC	0,709 ± 0,007	0,689 ± 0,008	0,604 ± 0,036
Micro SiC t.t.	0,640 ± 0,009	0,653 ± 0,007	0,573 ± 0,006
Nano SiC	0,603 ± 0,006	0,685 ± 0,012	0,591 ± 0,008
Nano SiC t.t.	0,653 ± 0,011	0,614 ± 0,006	0,610 ± 0,014

Taula 3.14. Valors del coeficient de fricció (COF) obtinguts en els assaigs *ball-on-disc* bidireccional dels dipòsits de NiP i NiP/SiC contra boles d'alúmina. t.t.: tractament tèrmic.

## 3.5 Discussió

El principal objectiu d'un recobriment és la protecció del substrat i/o donar un acabat superficial decoratiu, realçant la seva aparença en termes de brillantor i color. Per tant, a part de les propietats intrínseques del material, les propietats superficials són fonamentals per dur a terme aquestes funcions en aplicacions en camps tant amplis com l'automoció, mobiliari, aplicacions domèstiques, etc.

La resistència al desgast no està definida unívocament, està poc compresa i és difícil de mesurar. Es pot descriure en termes molt diferents (abradió, adhesió, erosió...) i s'avalua com a pèrdua de massa i/o volum. A més, els mecanismes de desgast depenen de les propietats tant del material *bulk* com de la seva superfície quan dos sòlids estan en contacte, així com de la geometria exacta d'aquest contacte, per la qual cosa la relació entre les condicions de contacte i la deformació produïda és complexa.

La contribució del substrat a la resposta mecànica i tribològica del recobriment complica l'estudi d'aquestes relacions. En relació amb la resistència al desgast, la fricció i la duresa el disseny del procediment experimental d'assaig és crític i determinant de si les quantitats mesurades són causades per la resposta pura del recobriment o per una relació substrat – recobriment més complicada.

Que l'àrea analitzada sigui petita pot ser tant un avantatge com un inconvenient. D'una banda, interessa que els assaigs de duresa i desgast afectin el mínim volum de material per tal de no observar la influència del substrat. D'altra banda, si l'àrea tractada és massa petita, pot no ser representativa de la resta del material, especialment en el cas de compòsits on es considera el material com a conjunt d'una matriu i unes partícules. L'anàlisi d'aquests dos components per separat pot conduir a resultats erronis o molt distants del comportament global del material.

A part del repte de definir i entendre aquestes propietats, és difícil d'obtenir la precisió i reproduïbilitat acceptables, ateses les limitacions en la instrumentació d'avui dia. No és possible de tenir un sol procediment estàndard d'assaig que correspongui a totes les condicions de desgast durant la vida en servei, tot i que cada vegada hi ha més tècniques instrumentals d'anàlisi superficial disponibles.

En aquest capítol s'ha volgut estudiar cadascuna de les tècniques de caracterització de la duresa, la resistència al desgast i la fricció de materials disponibles i a l'abast, emprant els dipòsits de NiP i els seus compòsits amb partícules de SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com a material d'assaig. La principal diferència entre les tècniques instrumentals emprades és el rang i l'exactitud de la càrrega aplicada, el procediment per determinar la penetració superficial i la correlació entre la càrrega aplicada i la deformació produïda.

Els mètodes estudiats han estat:

- Microduresa Vickers i indentació instrumentada
- Microratllat
- Microabradió amb polidora còncava
- *Pin-on-disc*
- *Ball-on-disc* unidireccional
- *Ball-on-disc* bidireccional o *fretting*
- Microscòpia de forces atòmiques (AFM)

Quant a la duresa, la indentació instrumentada es presenta com una tècnica molt interessant ja que l'enregistrament de les corbes de càrrega – descàrrega permet l'obtenció d'altres paràmetres importants, com ara el mòdul d'elasticitat, i l'aplicació de càrregues molt petites, dins el rang nano. Però aquesta versatilitat no s'aprofita quan es tracten els dipòsits compòsits ja que, per tal de produir indentacions prou grans com perquè l'àrea afectada sigui representativa i la mesura sigui significativa de tot el material, cal aplicar càrregues relativament elevades. En aquest rang, la indentació instrumentada i la microduresa són equivalents.

D'altra banda, s'ha observat un efecte de la mida de la indentació en la duresa dels dipòsits i s'ha determinat que la millor càrrega a aplicar és  $\geq 50$  g. Per mesurar les diagonals de les empremtes, s'ha presentat la interferometria de llum blanca com una bona alternativa a la microscòpia òptica ja que permet mesurar totes les indentacions, fins i tot les més petites.

La duresa dels recobriments de NiP s'ha determinat en 589 HV i en 927 HV després d'un tractament tèrmic sota una càrrega aplicada de 50 g. Les partícules ceràmiques incorporades augmenten la duresa del NiP en funció de la mida de partícula i la seva geometria, però independentment de la naturalesa química de les mateixes. Per un valor determinat d'incorporació, la duresa augmenta si la mida de les partícules disminueix ja que la densitat de partícules augmenta i, per tant, la distància entre elles disminueix. Els valors més elevats de duresa s'han obtingut amb les nanopartícules, proporcionant un augment del  $\sim 25\%$  respecte el NiP, tot i que el nano-SiC s'incorpora parcialment aglomerat.

Quant al desgast, els mètodes analitzats serveixen per caracteritzar essencialment dos tipus de desgast: l'abradió i el lliscament. En tots els casos s'han obtingut resultats diferents, ja que els materials poden tenir comportaments diferents sota cada tipus de sol·licitacions mecàniques. S'ha utilitzat el factor de desgast del recobriment,  $\kappa_r$ , per a la comparació del comportament dels diferents dipòsits, ja que és independent de la càrrega aplicada, la distància recorreguda durant l'assaig i la duresa del material. Cal tenir sempre present, però, que aquest factor depèn de les condicions experimentals de cada assaig.

El *pin-on-disc* és un mètode més sensible i reproduïble que la microabració amb polidora còncava per a la determinació de la resistència a l'abració. Permet diferenciar el comportament dels compòsits NiP/micro-SiC i NiP/nano-SiC, és a dir, la influència de la mida de partícula. S'ha observat que la incorporació de partícules de mida micromètrica, amb una geometria angular més propícia per a l'abració que les nanopartícules esfèriques, proporciona la millor resistència a l'abració als dipòsits de NiP. A més, el *pin-on-disc* permet caracteritzar la fricció, i s'ha determinat el coeficient de fricció entre el NiP i la superfície abrasiva de SiC en 0,86. Tant la incorporació de partícules de SiC com el tractament tèrmic disminueixen aquest coeficient.

La fricció entre dues superfícies depèn molt del tipus de contacte, especialment de l'àrea real de contacte. L'ús d'una punta de diamant de 200  $\mu\text{m}$  de radi en la tècnica del microratllat ha posat de manifest aquesta dependència, ja que s'obtenen valors del COF molt petits en comparació amb els obtinguts per les altres tècniques.

La resistència al lliscament s'ha determinat pel mètode de *ball-on-disc* sota dues modalitats de moviment: unidireccional i bidireccional o *fretting*. Tant un com l'altre permeten també la caracterització de la fricció. En aquest sentit, les conclusions d'ambdós mètodes estan en concordança. Tot i que les boles emprades en cada tècnica són diferents (en un cas és WC/Co i en l'altre és  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el COF del NiP i els seus compòsits quan llisquen contra aquests materials és menor que en el cas de l'abració i no s'ha trobat una dependència ni amb la càrrega aplicada ni amb el tractament tèrmic.

El mecanisme de desgast per lliscament provoca la transferència de material entre les dues superfícies en contacte i s'han detectat els elements de la bola sobre la superfície dels dipòsits de NiP. A més, el fregament entre els dos sòlids provoca la creació d'una capa d'òxid superficial en alguns casos, que protegeix la superfície dels dipòsits i n'augmenta la resistència al desgast.

En els dos casos s'ha observat que el dipòsit de NiP/nano-SiC presenta els millors resultats de resistència al desgast per lliscament, amb un comportament diferent que els dipòsits de NiP i els compòsits de NiP/micro-SiC atesa la seva morfologia superficial diferent.

La AFM és una tècnica complementària a les anteriors que permet fer estudis d'àrees molt localitzades. Es preveu que, amb àrees d'escombrat grans, la informació obtinguda pugui ser cada vegada més representativa del material, però això està en funció de la rugositat de la mostra. En aquest cas, una rugositat de  $\sim 15$  nm resulta ser massa elevada com per escombrar àrees majors que  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ . Els compòsits de NiP tenen rugositats  $> 150$  nm, la qual cosa els fa inapropiats per ser assajats per aquest mètode. A més, pel fet de ser compòsits, l'àrea assajada hauria de ser més gran que  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  per tal de ser representativa del comportament de tot material.

De totes maneres, la AFM és una bona tècnica per determinar la resistència al desgast de materials a escala localitzada, però sota les limitacions morfològiques (rugositat superficial) i mecàniques que cada material pugui presentar. L'extrapolació dels resultats



al comportament macroscòpic de les superfícies cal ser contrastada amb els resultats obtinguts per altres mètodes, que coincidiran tant més quant més homogènia sigui la superfície estudiada.

