

CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL QUÍMICO- TEFLÓN OBTENIDOS EN UN BAÑO CON DIFERENTES PERÍODOS DE ENVEJECIMIENTO

MARYORY ASTRID GÓMEZ*
JOAN ESTEVE**
ARTURO LOUSA***

RESUMEN

Los recubrimientos de níquel químico (NQ) constituyen un tratamiento superficial de altas prestaciones funcionales. La incorporación de micropartículas de teflón (PTFE) da lugar a la formación de un “composite” (NQ-PTFE) consistente en partículas de teflón (PTFE) de tamaño micrométrico, uniformemente embebidas en una matriz de NQ. De esta manera, el recubrimiento resultante combina las propiedades de dureza del NQ con las excelentes propiedades de lubricación del teflón. En el presente trabajo se presentan los resultados de la caracterización tribológica de diferentes recubrimientos con la estructura sustrato NQ/NQ-PTFE depositados sobre acero al carbono, con una proporción de teflón presente en el NQ-PTFE de alrededor del 20 %. Los ensayos se realizaron en un tribómetro de bola sobre disco contra bola de alúmina, mediante los cuales se determinó el coeficiente de fricción. Se discuten los resultados de los recubrimientos NQ-PTFE obtenidos en distintas condiciones del baño químico y se comparan con los obtenidos para recubrimientos simples de NQ.

PALABRAS CLAVE: recubrimientos de níquel; propiedades tribológicas; teflón; recubrimientos compuestos; recubrimientos químicos.

* Ingeniera Metalúrgica y Ph. D., Universidad de Antioquia. Grupo de Corrosión y Protección y Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales Compuestos, Universidad de Antioquia. mgomez@udea.edu.co

** Físico, Químico y Ph. D. Grupo de Ciencia e Ingeniería de Superficies, Universidad de Barcelona. joan.esteve@ub.edu

*** Físico y Ph. D. Grupo de Ciencia e Ingeniería de Superficies, Universidad de Barcelona. alousa@ub.edu

ABSTRACT

Electroless nickel coating (EN) is a highly functional engineered finish. A “composite” coating (EN-PTFE) of electroless nickel and PTFE (Teflon) is formed when PTFE micro-particles are uniformly dispersed throughout the coating. The resulting coating combines the corrosion resistance and hardness of EN with the excellent release properties and lubricity of PTFE. In this work we present the results of the tribological characterization of different coatings with a PTFE content of about 20 % and a structure Substrate EN-PTFE deposited on steel. The tribological characterization was conducted in a ball-on-disk tribometer using an alumina ball from which the friction coefficients were determined. The results for different ENPTFE coatings are discussed and compared to those obtained for simple EN coatings.

KEYWORDS: Nickel coatings; tribological properties; Teflon; composite coatings; electroless coatings.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas los recubrimientos de Ni han suscitado mucho interés debido a sus buenas propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste para varias aplicaciones de ingeniería [1]. Con el fin de mejorar sus propiedades, se han incorporado a estos recubrimientos gran variedad de partículas como carburos de silicio, diamante, óxido de aluminio, óxido de titanio, PTFE, entre otros [2-7]. También se ha reportado que los recubrimientos de Ni con teflón disminuyen la adherencia de bacterias al material, inhibiendo de esta manera el deterioro del material causado por la formación de colonias de microorganismos [8]. Estos recubrimientos han mostrado tan buen desempeño que sus aplicaciones industriales han crecido rápidamente; hace ya décadas en el mercado se encuentran varias marcas registradas que ofrecen productos y servicios con estos materiales, dentro de las cuales, por citar algunas, están las marcas norteamericanas Microplating Inc., Micro Surface Corporation y Reliable Plating Corporation, la marca australiana Electromold, etc.

A pesar de su importancia en la obtención de recubrimientos de níquel químico, poco se ha estudiado el efecto de la composición del baño sobre las propiedades del recubrimiento [7, 9-10]. Por lo tanto, gana interés el estudio del envejecimiento de estos

baños químicos, aun más cuando están acompañados de otras partículas, debido a que la composición puede variar con el tiempo. Estas diferencias de composición se pueden originar por variaciones en la cinética del proceso donde las cantidades de teflón y níquel depositados en los diferentes recubrimientos pueden ser diferentes, además de que puede ocurrir degradación de los constituyentes del baño con el tiempo, para generar en consecuencia diferencias de composición química. Estos recubrimientos de níquel se utilizan, entre otros usos, para proteger piezas que no sólo requieren buena resistencia a la corrosión, sino también bajos coeficientes de fricción, lo que sustenta la importancia del estudio de recubrimientos de níquel con partículas autolubricantes (teflón), para combinar las buenas propiedades de resistencia a la corrosión del níquel y el bajo coeficiente de fricción del teflón.

El objetivo del presente estudio fue conocer el efecto que causa el transcurso del tiempo sobre un baño electrolítico de níquel-fósforo con partículas de teflón en suspensión, mediante la caracterización de recubrimientos obtenidos a partir de dicho baño. Los recubrimientos se caracterizaron por medio de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS), y se realizaron medidas de los coeficientes de fricción.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos se depositaron mediante baño químico, debido a que presentan ventajas como recubrir partes con un espesor homogéneo, independientemente de la geometría del sustrato y la posibilidad de obtener un buen recubrimiento, haciendo una adecuada preparación del sustrato. Los recubrimientos de níquel químico mezclados con partículas de teflón (NQ-PTFE) se depositaron sobre sustratos de acero previamente recubiertos con níquel químico (NQ). El PTFE se adicionó al baño en forma de partículas de tamaño micrométrico ($\sim 15 \mu\text{m}$) en una proporción de alrededor del 20 %, representativa de la utilizada en aplicaciones industriales para recubrimientos de autopartes de vehículos. Además, se preparó una muestra con el recubrimiento de NQ únicamente, para utilizarla como referencia y comparar sus propiedades con las demás muestras NQ-PTFE. El baño de níquel empleado para depositar todos los recubrimientos contenía una cantidad apreciable de fósforo, por lo que este elemento también queda incorporado en los recubrimientos, que presentan espesores alrededor de $30 \mu\text{m}$.

Con el objetivo de conocer si el baño se degrada o no con el tiempo, se prepararon un total de 5 muestras empleando el mismo baño NQ-PTFE en diferentes fechas. La tabla 1 indica los nombres de las muestras y los intervalos de tiempo en los que fueron depositadas a partir del día en que se preparó el baño. Es importante aclarar que antes de depositar las dos muestras que fueron realizadas a los 14 meses (tabla 1), se adicionó más PTFE al baño y se recubrieron dos sustratos simultáneamente, uno con el acero pulido y el otro sin pulir.

Las muestras fueron examinadas mediante microscopía óptica (Jenatech) y microscopía electrónica de barrido (Leica 360, Cambridge Instruments). Este último equipo, con cañón de electrones acoplado, también fue usado para determinar la

Tabla 1. Descripción de los recubrimientos de Ni depositados

Muestra	Intervalos de tiempo entre depósitos (meses)	Observaciones
NQ	--	Referencia
NQ-PTFE1	0	Baño recién preparado
NQ-PTFE2	5	Baño envejecido
NQ-PTFE3	12	Baño envejecido
NQ-PTFE4 pulido	14	Se adicionó más PTFE al baño
NQ-PTFE4 sin pulir	14	Se adicionó más PTFE al baño

composición de los recubrimientos por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Las medidas de los coeficientes de fricción se realizaron con un sistema de bola sobre disco en condiciones de temperatura ambiente y una humedad relativa de $(40 \pm 5) \%$ sin lubricación, utilizando bolas de alúmina pulidas de 6 mm de diámetro como contracuerpo, con una carga de 2 N, una velocidad de 10 cm/s en el contacto entre los cuerpos y una huella circular de 4 mm de diámetro. Una vez terminados los ensayos de fricción, tanto las muestras como las bolas fueron observadas minuciosamente en el microscopio óptico para analizar el estado final de las superficies del contacto tribológico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 1 muestra una imagen SEM que corresponde a la superficie de la muestra NQPTFE2 depositada en el baño transcurridos 5 meses. En la fotomicrografía se pueden apreciar glóbulos de teflón embebidos en la matriz de NQ. Juzgando por el aspecto de la imagen, parece que una parte de las partículas de PTFE que se incorporaron en el

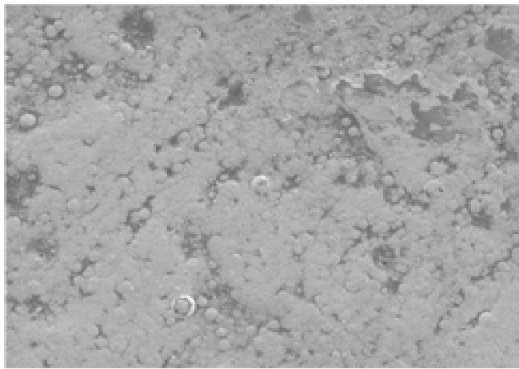


Figura 1. Imagen SEM de la muestra NQ-PTFE2, depositada a los 5 meses

recubrimiento se han agrupado en glóbulos de tamaño apreciablemente superior al tamaño de las partículas individuales; el recubrimiento queda constituido por un “composite” NQ-PTFE.

3.2 Composición

La figura 2 muestra el espectro EDS de la muestra NQ-PTFE2 que corresponde a la figura 1. En este espectro se puede apreciar que el pico más intenso corresponde a níquel (elemento mayoritario en el recubrimiento). En orden de intensidad sigue el pico de fósforo. También aparecen el carbono constituyente del PTFE y el oxígeno como elemento contaminante. El pico principal del flúor (centrado en 0,74 keV) se solapa con la señal del níquel centrada

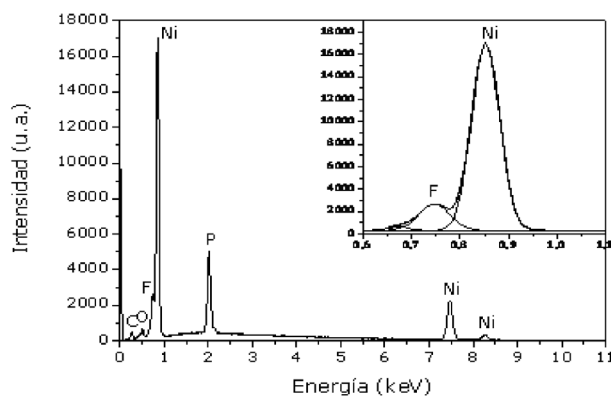


Figura 2. Espectro EDS de la muestra NQ-PTFE2, depositada a los 5 meses.

en 0,86 keV, por tanto, su presencia se ve enmascarada al lado del níquel. Estos dos picos superpuestos se encuentran ampliados en el recuadro de la parte superior derecha de la gráfica, donde se puede observar claramente la distinción entre el níquel y el flúor; los dos picos han sido separados mediante deconvolución con gaussianas. La existencia de PTFE en los recubrimientos se confirma con la identificación de flúor y carbono en los espectros EDS.

3.3 Coeficientes de fricción

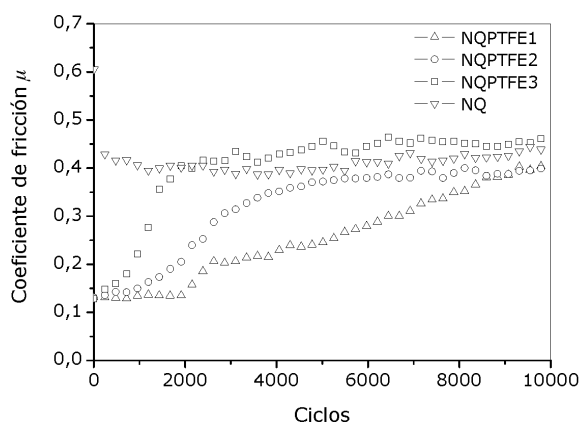
La figura 3 muestra el comportamiento de los coeficientes de fricción tal como se registran por el sistema de bola sobre disco en función del número de ciclos. En la figura 3a) se puede observar que el coeficiente de fricción μ del NQ en los primeros ciclos de prueba presenta valores mucho más altos (0,40) que los recubrimientos que contienen PTFE (0,15); otros autores han encontrado tendencias similares de recubrimientos de Ni-P con partículas de teflón y sin ellas [12]. Para analizar el efecto del envejecimiento del baño sobre el μ , se han representado en un mismo gráfico los tres recubrimientos depositados en el mismo baño a diferentes períodos. Estos recubrimientos con PTFE muestran un coeficiente de fricción bajo y muy similar al comienzo del ensayo; sin embargo, conforme el ensayo avanza, el coeficiente de fricción cambia de manera diferente para cada una de estas tres muestras. En orden cronológico el primer recubrimiento depositado (o sea, con el baño recién preparado) NQ-PTFE1 conserva un valor bajo de μ por más tiempo de ensayo (figura 3a), mientras que los recubrimientos obtenidos con el baño envejecido (NQ-PTFE2 y NQ-PTFE3) mantienen por menos tiempo el coeficiente de fricción bajo, alcanzando más pronto valores similares a la fricción del NQ.

Después de adicionar a los 14 meses más PTFE al baño, se obtuvieron los NQ-PTFE4 pulido y NQ-PTFE4 sin pulir; estos recubrimientos presentan durante los primeros ciclos un μ menor que el del NQ. Su comportamiento a lo largo del ensayo demuestra que se han recuperado las propiedades del

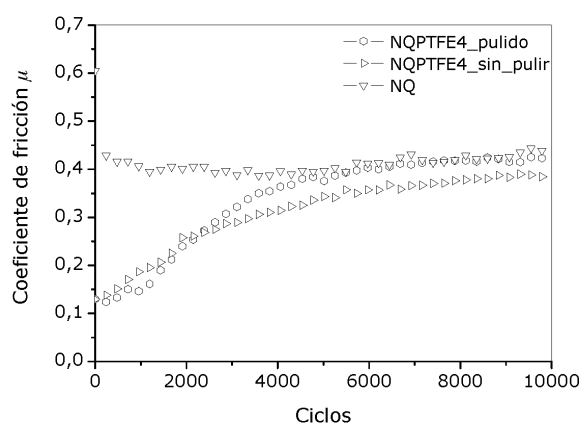


baño electroquímico y que se han obtenido unos recubrimientos con un comportamiento parecido al que se obtuvo con el baño electroquímico de 5 meses, como puede verse comparando las figuras 3a y 3b, lo cual indica que la adición de PTFE neutralizó los efectos del envejecimiento durante 9 meses en el baño. Por otro lado, el comportamiento que presentan las dos muestras depositadas después de haber adicionado más PTFE sobre un sustrato pulido y otro sin pulir es muy similar, presentando poca influencia la rugosidad de los sustratos sobre el coeficiente de fricción para este nivel de pulido.

Las imágenes presentadas en la figura 4 muestran el estado final de la bola de alúmina y la huella de desgaste obtenida durante las medidas de fricción de la muestra NQ-PTFE4 pulido. La figura 4a muestra el aspecto de la bola una vez concluido el ensayo; se observan partículas de desgaste alrededor de la superficie que hizo parte del contacto tribológico. Estas partículas no presentaron ninguna adherencia a la superficie de la bola; fueron retiradas mediante limpieza con etanol, como se puede apreciar en la figura 4b. La figura 4c muestra el aspecto de la huella obtenida sobre el recubrimiento después de su limpieza con

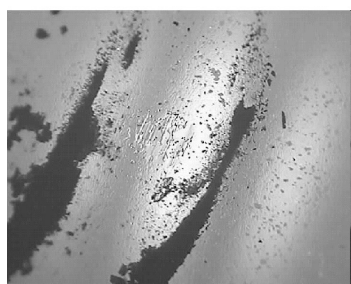


a) Evolución de los coeficientes de fricción con el envejecimiento del baño



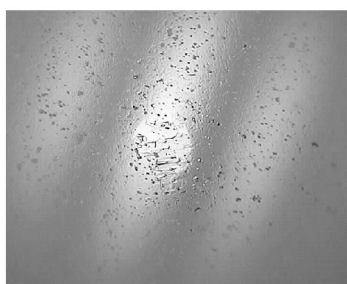
b) Efecto de la adición de PTFE sobre los coeficientes de fricción del baño

Figura 3. Coeficientes de fricción de los recubrimientos medidos contra bolas de alúmina



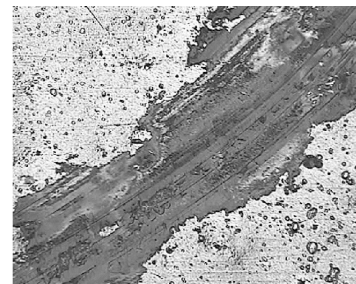
300 μm

a) Bola antes de la limpieza



300 μm

b) Bola después de la limpieza



200 μm

c) Huella sobre el recubrimiento

Figura 4. Imágenes de microscopía óptica de las superficies del contacto tribológico, obtenidas una vez finalizadas las pruebas de fricción de la muestra NQ-PTFE4 pulido.

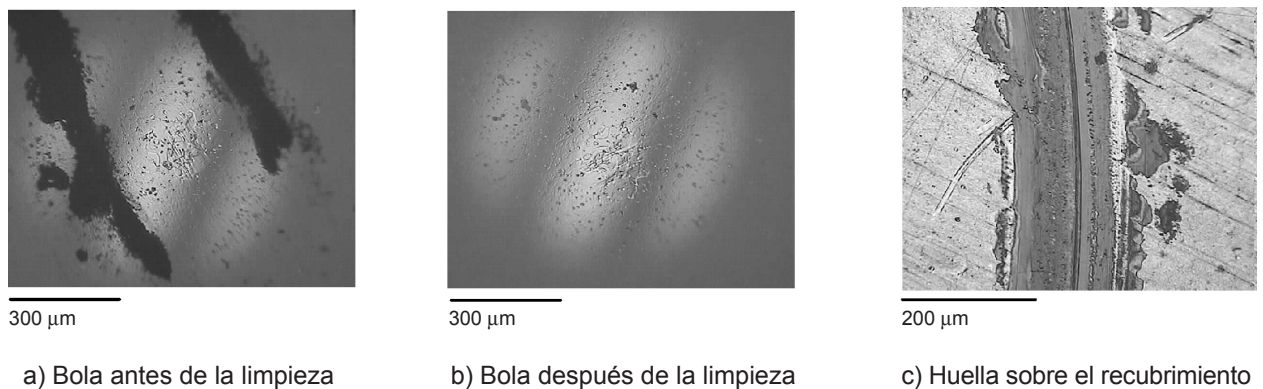


Figura 5. Imágenes de microscopía óptica de las superficies del contacto tribológico, obtenidas una vez finalizadas las pruebas de fricción de la muestra NQ-PTFE1

etanol; sobre esta superficie tampoco permanecieron adheridas partículas de desgaste.

En la figura 5 se presentan las superficies de la bola y el recubrimiento, después de terminadas las pruebas de fricción sobre la muestra NQ-PTFE1. De forma similar al caso anterior, quedaron partículas de desgaste sobre la bola, que fueron removidas mediante limpieza con etanol, como se puede apreciar en las figuras 5a y 5b respectivamente. En la figura 5c se aprecia la apariencia de la huella.

Los bajos coeficientes de fricción impartidos por el teflón en los recubrimientos se deben a que este material actúa como partículas lubricantes, y al encontrarse distribuidas por toda la matriz de níquel, el recubrimiento presenta características autolubricantes a lo largo de toda la pista de las huellas de fricción [7, 13].

En general, en todos los recubrimientos evaluados, las bolas de alúmina no presentaron ningún tipo de desgaste, mientras que los recubrimientos sí presentaron desgaste, como se puede apreciar en las figuras 4 y 5, lo que es de esperarse debido a la alta dureza que tiene la alúmina en comparación con el Ni.

4. CONCLUSIONES

Es evidente que la adición de PTFE al baño de níquel disminuye notablemente el coeficiente de fricción de los recubrimientos obtenidos. El tiempo de envejecimiento del baño NQ-PTFE va en detrimento de los valores de los coeficientes de fricción de los recubrimientos obtenidos, presentando un aumento más rápido de la fricción cuando más envejecido está el baño. La incorporación adicional de PTFE en un baño envejecido influye positivamente sobre el coeficiente de fricción de los recubrimientos.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Y. Liu, J. Yu, H. Huang, B. H. Xu, X. L. Liu, Y. Gao and X. L. Dong. Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7246-7251.
- [2] J. Q. Gao, Y. T. Wu, L. Liu and W. B. Hu. Crystallization behavior of nanometer-sized Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless deposition *Mater. Lett.* 59 (2005) 391-394.
- [3] J. N. Balaraju; D. Kalavati and K. S. Rajam. Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3933-3941.



- [4] N. K. Shrestha, D. B. Hamal and T. Saji. Composite plating of Ni-P-Al₂O₃ in two steps and its anti-wear performance. *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 247-253.
- [5] H. Xu, Z. Yang, M. K. Li, Y. L. Shi, Y. Huang and H. L. Li. Synthesis and properties of electroless Ni-P-nanometer diamond composite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 161-165.
- [6] V. V. N. Reddy, B. Ramamoorthy and P. K. Nair. A study on the wear resistance of electroless Ni-P/Diamond composite coatings. *Wear* 239 (2000) 111-116.
- [7] Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu and W. Hu. The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. *Tribology Inter.* 39 (2006) 553-559.
- [8] Q. Zhao and Y. Liu. Modification of stainless steel surface by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion. *Journal of Food Engineering.* 72 (2006) 266-272.
- [9] T. S. N. S. Narayanan, K. Krishnaveni and S. K. Seshadri. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 771-779.
- [10] F. Delaunois, J. P. Petitjean, P. Lienard and M. Jacob-Duliere. Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys. *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 201-209.
- [11] M-D. Ger, K-H. Hou and B-J. Hwang. Transient phenomena of the codeposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage. *Materials Chemistry and Physics.* 87 (2004) 102-108.
- [12] M-D. Ger and B. J. Hwang. Effect of surfactants on codeposition of PTFE particles with electroless Ni-P coating. *Materials Chemistry and Physics.* 76 (2002) 38-45.
- [13] A. Ramalho and J. C. Miranda. Friction and wear of electroless NiP and NiP+PTFE coatings. *Wear.* 259 (2005) 828-834.