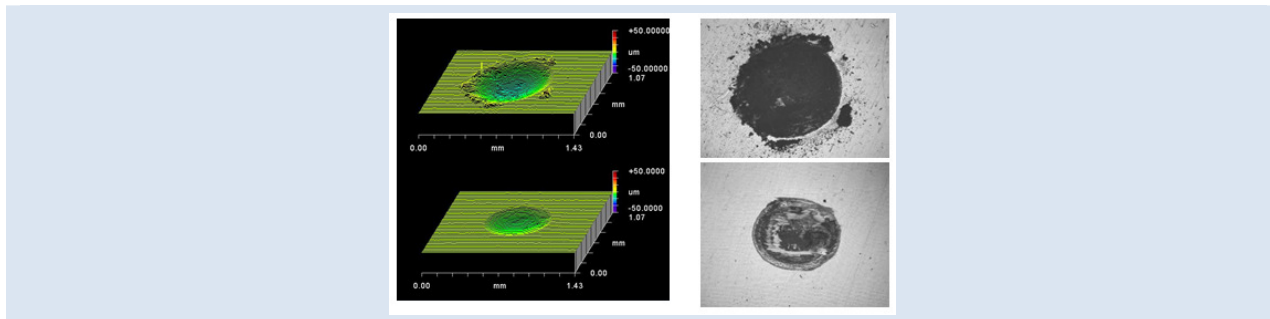


ESTUDIO DE DESGASTE POR “FRETING” DE UN RECUBRIMIENTO TIPO DÚPLEX DEPOSITADO SOBRE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6

Ercilia T. Moreno¹, Edwain J. Carrasquero¹, Yucelys Y. Santana¹, José G. La Barbera-Sosa¹, Eli S. Puchi-Cabrera^{1,2}, Mariana H. Staia¹

1: CENMACOR- Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales, Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, Venezuela. 2: Venezuelan National Academy for Engineering and Habitat, Palacio de las Academias, Postal Address 1723, Caracas 1010, Venezuela.

*e-mail: ercilia_moreno@yahoo.es.



RESUMEN

Este estudio se llevó a cabo con el fin de determinar la respuesta al desgaste por rozamiento, “fretting”, de una aleación de aluminio 7075-T6 con un recubrimiento dúplex NiP/ZrN. El recubrimiento electrolítico de NiP, con 11% en peso de P y 30 ± 6 micras de espesor, fue depositado sobre el sustrato pulido de la aleación de aluminio. Posteriormente, se depositó en la parte superior del recubrimiento electrolítico de NiP un recubrimiento de ZrN con $3 \pm 0,3$ micras de espesor, mediante la técnica de bombardeo iónico reactivo con magnetrones desbalanceados de campo cerrado (closed field unbalanced magnetron sputter ion plating- CFUBMSIP). Los ensayos de desgaste por “fretting” se llevaron a cabo para las muestras con y sin recubrimiento dúplex. Como contraparte estática del ensayo se utilizaron bolas de WC-Co de 6 mm y los ensayos se realizaron en aire, sin lubricación. Se utilizó una frecuencia de 30 Hz para varias amplitudes de desplazamientos (entre 50 y 250 micras) y el número de ciclos alcanzado fue de 10^4 y 10^5 , respectivamente. Los valores de la carga normal aplicada variaron entre 25 y 75 N. El volumen de desgaste se calculó mediante la integración numérica de las huellas del perfil de profundidad, empleando una función tipo “spline cúbico”. La morfología de las huella se analizó mediante técnicas de SEM y análisis por EDS, con el fin de determinar los mecanismos de desgaste. Se encontró que, para las condiciones extremas del ensayo por “fretting” (10^5 ciclos, 250 micras de amplitud y 75 N de carga normal), el sistema dúplex presentó un incremento en el valor del volumen de desgaste ($4,9 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$) de 28% en comparación con el valor del volumen de desgaste correspondiente al sustrato de aluminio sin recubrir ($3,8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$), indicando un mecanismo de desgaste de tipo abrasivo.

Palabras Claves: Recubrimiento dúplex, Aluminio 7075-T6, Desgaste por “fretting”.

STUDY OF THE FRETTING WEAR OF A DUPLEX COATING DEPOSITED ONTO A 7075-T6 ALUMINUM ALLOY

ABSTRACT

This study was conducted with the aim of determining the response to fretting wear of a 7075-T6 aluminum alloy coated with a NiP/ZrN duplex coating. Initially, polished aluminum alloy samples were coated with an electroless NiP coating having 11 wt% P and 30 ± 6 microns in thickness. Subsequently, a ZrN coating of 3 ± 0.3 microns in thickness was deposited on top of the electroless NiP coating, by means of a closed field unbalanced magnetron sputter ion plating (CFUBMSIP) system. Fretting tests were performed on both coated and uncoated samples of the 7075-T6 alloy substrate. A WC-Co ball 6 mm in diameter was used as a static counterpart and the tests were carried out in air without lubrication. A frequency of 30 Hz was employed for various fretting amplitudes (between 50 and 250 microns) and the number of cycles was set between 10^4 and 10^5 , respectively. The applied normal load values varied between 25 and 75 N. The wear volume values were obtained by carrying out a numerical integration of the wear scars profile employing a cubic spline function. The morphology of the scars was analyzed by SEM coupled with EDS, which allowed the evaluation of the wear mechanisms. It was found that for the extreme conditions employed during the “fretting” tests (i.e. 10^5 cycles, 250 microns amplitude and 75 N normal load), the duplex system showed an increase of 28% in the wear volume value ($4.9 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$) in comparison with the wear value corresponding to the uncoated aluminum substrate ($3.8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$), indicating an abrasive wear mechanism.

Keywords: Duplex coating, Aluminum 7075-T6, fretting wear.

1. INTRODUCCIÓN

El “*fretting*” es un tipo específico de desgaste, el cual, de acuerdo a Waterhouse [1], constituye un proceso complejo que implica la interacción de varios fenómenos físicos (fricción, desgaste, adhesión, transferencia, etc.) entre dos superficies en contacto. Además, se deben considerar las reacciones químicas, las cuales ocurren en la superficie y en las intercaras, estando todos estos fenómenos asociados a un movimiento oscilatorio relativo de amplitud pequeña, usualmente inducido por vibraciones.

Este fenómeno constituye un problema en los diversos campos del sector transporte y se ha identificado, por ejemplo, en cojinetes del balanceo, llaves, empalme de tornillos, torones de acero, contactos eléctricos y hasta en implantes médicos, entre otros. Las investigaciones experimentales planteadas en la literatura referentes al desgaste por “*fretting*” se han concentrado en el análisis del efecto de las variables físicas específicas tales como amplitud del deslizamiento, carga normal, frecuencia de la vibración, así como en las características del fenómeno, las cuales incluyen el tipo de contacto, modo de vibración y condición inicial de las superficies. Tal como ha sido reportado por Fouvry *et al.* [2], estos trabajos se han realizado con el fin de dar a conocer cómo estos parámetros afectan al desgaste por “*fretting*” y cómo se podría evitar o reducir dicho fenómeno en el futuro, mejorando de esta forma el diseño de componentes que estén en contacto.

Una de las limitaciones experimentales de los ensayos se presenta en la cuantificación del fenómeno de desgaste por “*fretting*”, ya que es necesario determinar la pérdida de masa por unidad de tiempo o si es posible el volumen desgastado, con el fin de predecir de alguna forma la velocidad de desgaste. Whiteman y Blau [3], Raciti *et al.* [4], y Klaffke [5], han propuesto diferentes expresiones para el cálculo del volumen desgastado durante los ensayos de “*fretting*”. Sobre esta base, Kalin y Vizintin [6] realizaron una comparación de la utilización de las ecuaciones empíricas propuestas para la determinación del volumen desgastado en la configuración de contacto puntual (esfera sobre plano), estudiando el efecto del uso de diferentes materiales, tamaño de las huellas, amplitud de deslizamiento y uso de lubricantes. Estos investigadores reportaron que se pueden cometer

errores experimentales de hasta 20%, dependiendo de las suposiciones en las cuales están basadas dichas expresiones propuestas.

Los materiales livianos, tales como las aleaciones de aluminio, han sido empleados con éxito en componentes utilizados en la industria aeronáutica. La protección de estos materiales en servicio constituye un enorme reto debido a los requerimientos tan específicos que deben cumplir, tales como una excelente resistencia a la corrosión y desgaste, resistencia al desgaste por “*fretting*”, estabilidad en vacío, resistencia a la tendencia de adhesión debido al fenómeno soldadura en frío y resistencia al choque térmico y a la degradación por rayos ultravioletas, entre otros. En la industria aeronáutica el principal material empleado es el aluminio, específicamente las aleaciones de la serie 2xxx y 7xxx debido a la excelente relación resistencia mecánica-peso. La aleación 7075-T6 es considerada en una categoría especial porque posee la mayor respuesta al endurecimiento por envejecimiento de todas las aleaciones de aluminio. Sin embargo, estas aleaciones no presentan buenas propiedades tribológicas razón por la cual se busca aplicar algunas formas de tratamientos superficiales que puedan asegurar el óptimo comportamiento del componente en servicio [7]. De acuerdo a Ashrafizadeh *et al.* [8], entre las técnicas que han sido investigadas para conferirle mayor resistencia al desgaste a estas aleaciones se encuentran el anodizado [9, 10], la proyección térmica [11-13], la deposición física en fase vapor [14, 15], la deposición electrolítica [16, 17] y química [18 - 21]. Debido a la combinación de sus propiedades frente al desgaste y su baja temperatura de deposición, los recubrimientos autocatalíticos o “electroless” son considerados como una opción viable para modificar la superficie de los materiales livianos, incrementando su resistencia. De acuerdo a Parker [22] y Keong *et al.* [23], las investigaciones realizadas sobre el comportamiento tribológico de los recubrimientos «electroless» Ni-P indican que tienen una alta resistencia al desgaste para aplicaciones ingenieriles, asociada a la lubricidad inherente que poseen. Tal como ha sido reportado por Zhou *et al.* [24] y Freimanis *et al.* [25], una solución comúnmente encontrada para proteger la superficie de los componentes contra el desgaste por “*fretting*” ha sido el uso de recubrimientos termorrociados o de lubricantes sólidos. Sin embargo, aunque se determinó que en estos casos

ocurre un aumento apreciable en la vida útil de los componentes recubiertos, los costos asociados con los programas de mantenimiento de estos sistemas son considerables. Como consecuencia, el desarrollo de nuevos recubrimientos, procesos, lubricantes o nuevos sistemas de protección capaces de reducir el fenómeno de desgaste por “*fretting*” en servicio permitirán reducir drásticamente los costos de mantenimiento. En el presente trabajo se evaluará el desempeño tribológico frente al desgaste por “*fretting*” de un recubrimiento dúplex depositado sobre una aleación de aluminio 7075-T6. Las dos tecnologías a aplicar de manera secuencial sobre esta aleación serán: una deposición autocatalítica de un recubrimiento de NiP seguido de la deposición de una película de ZrN mediante técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD). Se pretende combinar las excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste que tiene el recubrimiento de NiP [26], con la dureza y el bajo coeficiente de fricción que posee el ZrN [27], ambos depositados secuencialmente sobre la aleación de aluminio 7075-T6. Pese al creciente uso de dichos tratamientos en la actualidad, existen pocos trabajos reportados sobre el efecto que tienen los recubrimientos dúplex ante el fenómeno de desgaste por “*fretting*” de la aleación de aluminio 7075-T6. Esta carencia de información hace necesario evaluar la modificación que tal tratamiento introduce en el comportamiento al desgaste por “*fretting*”, sobre todo, teniendo en cuenta que los resultados que se obtengan de este estudio permitirán optimizar el uso de dicho recubrimiento para determinadas aplicaciones específicas, lo cual redundaría en diseños más eficientes y perdurables.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las Muestras

La fabricación de las probetas se llevó a cabo en un taller mecánico de precisión y consistió en el maquinado de las barras de la aleación 7075-T6, con el fin de obtener discos de 28 mm de diámetro y 5 mm de altura. Las muestras fueron preparadas metalográficamente, previo a la deposición de los recubrimientos, hasta obtener una rugosidad (R_a) de $0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$. Posteriormente, los especímenes se enviaron a la empresa *Reliable Planting Inc (USA)* para ser recubiertas con un depósito autocatalítico de NiP (EN), con aproximadamente 11% en peso de fósforo, reportado por el análisis elemental realizado

mediante EDX. El espesor del recubrimiento obtenido fue de $30 \pm 6 \mu\text{m}$ con una rugosidad promedio (R_a) de $0,2 \pm 0,01 \mu\text{m}$. Previo a la realización de la evaluación mecánica y microestructural, así como de la deposición del recubrimiento duro, los depósitos de EN fueron preparados metalográficamente hasta presentar un valor medio de rugosidad de (R_a) $\sim 0,02 \mu\text{m}$. Subsecuentemente, se llevó a cabo la deposición del recubrimiento de ZrN sobre las muestras previamente recubiertas con EN, a fin de obtener los recubrimientos dúplex. El recubrimiento de ZrN fue depositado comercialmente por la Empresa *Teer Coatings Ltd, Inglaterra*, mediante la técnica de bombardeo iónico reactivo con magnetrones desbalanceados de campo cerrado (“Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating-CFUBMSIP”). El espesor del recubrimiento de ZrN fue determinado mediante la técnica del casquete esférico, empleando un equipo “Calotest” (modelo CSM, Suiza), encontrándose que el mismo era de $\sim 3 \mu\text{m}$. El estudio morfológico de los recubrimientos se realizó principalmente mediante la observación tanto de la superficie de los recubrimientos, como de las secciones transversales del conjunto sustrato-recubrimiento empleando técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La dureza absoluta del ZrN no puede ser determinada directamente, ya que las mediciones efectuadas mediante un microdurómetro estarán influenciadas por la presencia del sustrato, debido al pequeño espesor del recubrimiento depositado de ZrN. Para tener en cuenta estos efectos resulta conveniente aplicar pequeñas cargas de indentación y hacer uso de algún modelo teórico que permita separar la contribución del sustrato a la dureza compuesta, de la contribución aportada por el recubrimiento.

Es por ello que, para estimar la dureza absoluta del recubrimiento de ZrN, se han efectuado ensayos de dureza con un indentador Vickers y se ha empleado el modelo propuesto por Puchi-Cabrera [15], el cual describe satisfactoriamente la variación de la dureza para diferentes sistemas recubiertos. Las pruebas o ensayos de dureza se realizaron utilizando un durómetro marca *LECO*, modelo 862-100-100, acoplado al sistema del analizador de imágenes. Para obtener la dureza tanto del sustrato (7075-T6), como la del material recubierto (7075-T6/NiP y 7075T6/ZrN) se efectuaron siete (7) indentaciones aplicando siete (7) cargas distintas de 25, 50, 100,

200, 300, 500 y 1000 g, respectivamente. Estas indentaciones se realizaron sobre la cara transversal (sección circular) de probetas cilíndricas tanto del sustrato, como del material recubierto. Para cada indentación, la carga fue aplicada por un lapso de quince (15) segundos. Con ayuda del analizador de imágenes y de un programa computacional se midieron las diagonales, d_1 y d_2 de cada huella, en micras. De las siete (7) indentaciones correspondientes a cada carga, se obtuvo un valor promedio de d_1 y un valor promedio de d_2 . Con el promedio de estos últimos valores se obtuvo el valor promedio de la diagonal d . El valor de esta última permitió el cálculo de la dureza Vickers (H_V), expresada como:

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

donde P es la carga aplicada en kg y la diagonal d está en milímetros. Asimismo, es posible calcular la profundidad de indentación (h), ya que para el ensayo Vickers esta viene dada por:

$$h = \frac{d}{7} \quad (2)$$

El valor de h fue de suma utilidad puesto que el modelo para el cálculo de la dureza absoluta [28] se expresa en función de la Profundidad Relativa de Indentación (*Relative Indentation Depth, RID*), dada por:

$$RID = \frac{h}{E_r}, \quad (3)$$

siendo E_r el espesor del recubrimiento.

Dentro del intervalo de cargas aplicadas existe una influencia significativa de las mismas sobre el valor de dureza Vickers (H_V). Esto se debe al denominado Efecto del Tamaño de la Huella (*Indentation Size Effect, ISE*). Para expresar la dureza del sustrato (H_S) en función de la Profundidad Relativa de Indentación (*RID*), incorporando el ISE, se ha utilizado el modelo propuesto por Meyer [29], que tiene la forma:

$$H_S = H_{OS} (RID)^{n-2}, \quad (4)$$

donde los parámetros H_{OS} y n son constantes y pueden determinarse mediante regresión lineal, para valores conocidos de H_S y *RID*. Cada valor de H_V

medido para el sustrato corresponde a un valor de H_S . Tomando los valores de dureza obtenidos para el sustrato (H_S) y para el material recubierto (H_C), o dureza compuesta, se procedió a utilizar el modelo planteado [27], mencionado anteriormente para la estimación de dureza absoluta del recubrimiento (H_R). De acuerdo a este modelo, la dureza compuesta del sistema sustrato-recubrimiento se expresa como:

$$H_C = H_S + \frac{(H_R - H_S)}{\exp\left[\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^n\right]} \quad (5)$$

donde $\beta = RID$ y β_0 es un parámetro del material que puede determinarse mediante regresión no lineal, para valores conocidos de H_C , H_S y *RID*.

El modelo utilizado en la forma así expresada no toma en consideración el ISE. Todos los parámetros característicos tanto para el sustrato, como para el material recubierto fueron calculados y de esta manera fue posible obtener el valor de H_C para muy bajas cargas, a fin de identificar con mayor precisión la influencia del sustrato.

2.2 Ensayos de desgaste por “fretting”

Los ensayos de desgaste por “*fretting*” se realizaron en un equipo experimental (Figura 1) diseñado y construido en las instalaciones del Centro de Ciencia e Ingeniería de Nuevos Materiales y Corrosión (CENMACOR-UCV) de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por Hernández [30].

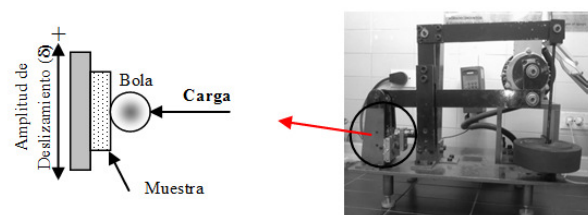


Figura 1. Esquema de la máquina de Desgaste por Frotamiento al desgaste por “*fretting*”.

Inicialmente, se pusieron a punto todas las condiciones de operación. Las muestras a ser ensayadas fueron montadas de manera apropiada en un porta muestra, que evita cualquier deslizamiento de la misma durante la realización del ensayo. Los experimentos fueron llevados a cabo a cinco

amplitudes de deslizamiento cuyos valores fueron de 50, 100, 150, 200 y 250 μm , empleando una frecuencia constante de deslizamiento de 30 Hz. Las cargas normales aplicadas fueron de 25, 50 y 75 N, y el número total de ciclos realizados para cada muestra fueron de 10^4 y 10^5 , respectivamente. Cada condición de ensayo se llevó a cabo por duplicado. Tanto el recubrimiento como el sustrato fueron ensayados en aire, sin lubricación, a una temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa entre 55-60 %. Como contraparte estática en el ensayo se utilizaron bolas de WC-6% Co de 6 mm diámetro. El radio de contacto (a), la presión máxima de contacto P_{max} y la distribución de esfuerzos de von Mises a través del sistema recubrimiento-sustrato, fueron calculados mediante las ecuaciones clásicas propuestas por Hertz, tomando en consideración las propiedades de la bola de WC, del recubrimiento y del sustrato, tal como se señala en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los materiales utilizados en los cálculos.

Material	Módulo de Young, E , (GPa)	Relación de Poisson, ν	Resistencia a la Fluencia, σ_y , (GPa)
Aleación 7075-T6	72 [31]	0,35 [31]	0,55 [31]
Recubrimiento NiP	160*	0,30 [32]	1,67*
Recubrimiento ZrN	460 [33]	0,19 [33]	21*
Bola de WC-Co (radio = 3mm)	475 [34]	0,22 [34]	-

*Determinado Experimentalmente

2.3 Determinación del volumen de las huellas de desgaste

Luego de realizar cada ensayo de desgaste por “fretting”, las superficies de las huellas fueron limpiadas por cinco minutos en ultrasonido con acetona y posteriormente con alcohol, con el fin de eliminar los residuos producto del desgaste o “debris” atrapados dentro de las huellas. El volumen de desgaste de las huellas de “fretting” fue calculado asumiendo que el área de contacto se aproxima a una superficie esferoidal el cual es un tipo especial de elipsoide con dos de los tres semi-ejes iguales.

Los perfiles transversales de profundidad de las huellas tanto en la dirección del deslizamiento (semi-eje b), así como en la dirección perpendicular (semi-eje a) fueron medidos por medio de un perfilómetro de interferometría óptica, marca Zygo, modelo NewView 200. Cada perfil con forma arbitraria y curvatura variable fue medido con una precisión de 0.01 μm . Una vez obtenidos ambos perfiles de cada huella, se utilizó una función de interpolación polinómica tipo “spline” cúbica, para todos los puntos experimentales del perfil de profundidad con el fin de describir el referido perfil. El volumen de desgaste se determinó subsecuentemente mediante el promedio del volumen obtenido para cada semi-eje realizando la integración numérica de la función interpolada $f(z)$ entre el punto inicial y final del perfil de profundidad, Carrasquero *et al* [35]. Esta integración se llevó a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$V = \int_{h_1}^{h_N} \pi [f(z)]^2 dz \quad (6)$$

Para la determinación de los valores de V se utilizó el programa MathCad versión 14, creando una rutina para la llevar a cabo el tratamiento de los datos, interpolación, integración y validación de los resultados. Esta metodología difiere de las expresiones del modelo planteado por Endo y Marui [36], ya que al poder obtener la función que describe el perfil de la huella se garantiza que al realizar la integración del volumen el valor obtenido corresponde al verdadero valor experimental y no una aproximación de una geometría específica. Para el cálculo del volumen de desgaste del recubrimiento Ni-P de este estudio se planteó una modificación para la obtención de la función de interpolación utilizada por Carrasquero [37]. Dicha modificación, consiste en considerar que el perfil de la huella no es exclusivamente decreciente (en profundidad), que es característico al mecanismo de desgaste abrasivo, sino que se puede generar por el “fretting” un perfil ascendente con respecto a la superficie inicial de contacto. Es decir, que en vez de hablar de una huella en profundidad, pudiera generarse una adhesión de material sobre la superficie de la muestra ensayada. En este caso, la integración se llevó a cabo desde el punto inicial y hasta el punto final más elevado del perfil. Adicionalmente, los volúmenes de desgaste fueron

comparados con los resultados obtenidos mediante la utilización del software del perfilómetro óptico en 3D, en el cual también fue necesario el diseño de una subrutina en el software para la determinación de volumen de desgaste [37]. Todas las huellas producidas en los ensayos de desgaste por “fretting” fueron analizadas mediante técnicas de MEB con microanálisis químico EDX y Perfilometría en 3D, con el fin de identificar los mecanismos de desgaste. Posteriormente, una vez obtenidos los resultados de los volúmenes de desgaste para cada uno de los sistemas investigados, se realizó un estudio comparativo y evaluación de la influencia de las distintas variables asociadas a los ensayos de desgaste por “fretting”, generando superficies de respuestas de estas variables. Para ello, se realizó una interpolación utilizando el método de correlación de Renka-Cline con la utilización del programa Origin® versión 7.0 [24].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Microestructural del Recubrimiento

En la Figura 2.a, se presenta una micrografía obtenida por MEB, en el modo de imagen de electrones secundarios, que corresponde a la

superficie del recubrimiento de ZrN. En la sección transversal del recubrimiento mostrada en Figura 2.b, se observa la presencia de granos columnares muy finos y compactos, la mayoría orientados desde la intercara hasta la superficie del mismo. Esta morfología corresponde a la “zona T” (Thornton zone) en el diagrama propuesto por Mochvan y Demchishin [38]. Sin embargo, se puede notar que la superficie del recubrimiento es suave, de baja rugosidad y sin la presencia de nódulos, típicos de algunos procesos de deposición por PVD.

En la Figura 2.c, se muestra la sección transversal del recubrimiento dúplex, evidenciando la presencia de NiP y ZrN, depositados secuencialmente sobre el sustrato de aluminio. La fotomicrografía permite corroborar los valores de los espesores de ambos recubrimientos, así como el crecimiento columnar de la película de ZrN. La caracterización estructural del recubrimiento de ZrN fue realizada mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X, presentado en la Figura 3. Dicho análisis permitió identificar que el recubrimiento es de naturaleza cristalina y que posee una orientación preferencial de tipo (111). Asimismo, se pueden observar los picos de Aluminio (Al) que corresponden al sustrato.

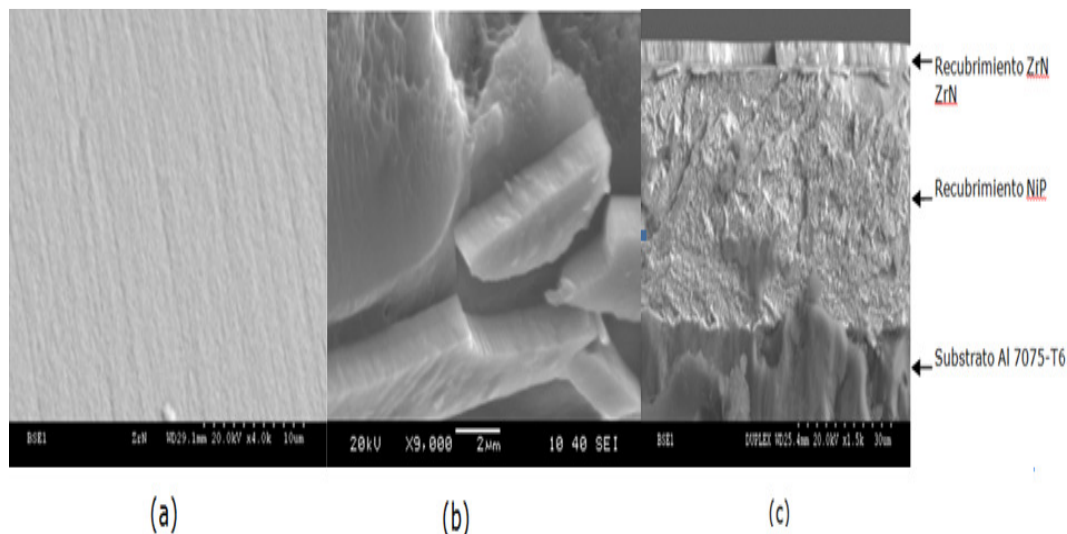


Figura 2. Fotomicrografía del recubrimiento ZrN. (a) Superficie (b) Sección Transversal (c) Recubrimiento Dúplex.

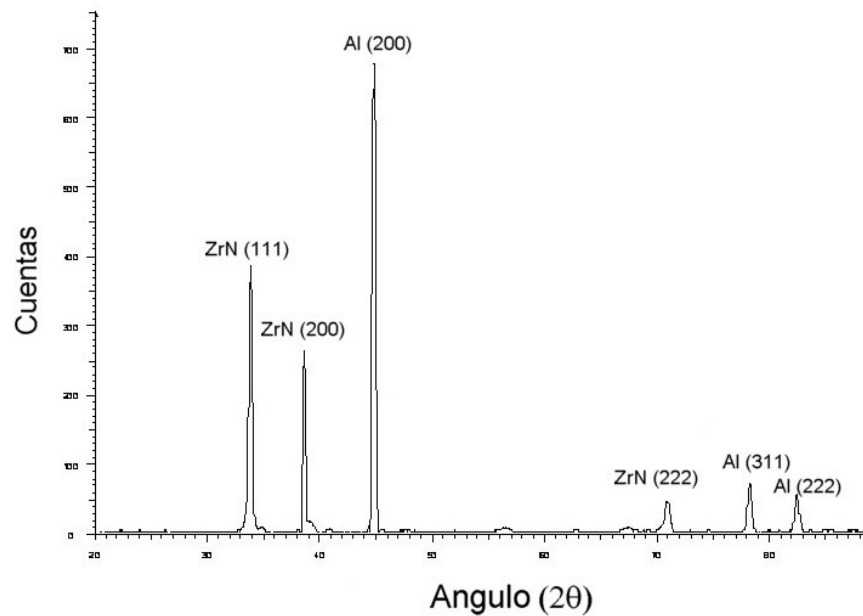


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento ZrN.

3.2 Dureza

Los datos obtenidos a partir de los ensayos de indentación para el recubrimiento dúplex se presentan a continuación en las Tablas 2 a 4.

Tabla 2. Datos de dureza obtenidos en el sistema 7075-NiP-ZrN, mediante la aplicación de diversas cargas de indentación Vickers.

<i>Datos Microindentación</i>	
RID	Dureza (GPa)
0,15	17,75
0,39	6,76
0,56	6,67
0,83	5,94
1,18	5,90
1,47	5,74
1,94	5,50
2,79	5,29

Tabla 3. Datos de dureza obtenidos en el sustrato, aleación de Aluminio 7075-T6 mediante la aplicación de diversas cargas de indentación Vickers.

<i>Datos Microindentación</i>	
RID	Dureza (GPa)
2,81	4,09
2,15	4,73
1,63	5,00
1,20	5,12
0,99	5,21
0,77	5,53
0,59	4,88

A partir de estos datos, los cuales corresponden a la medición de la dureza compuesta (Tablas 3-5) obtenidos para el sistema 7075-NiP-ZrN mediante la aplicación de diversas cargas de indentación y, por medio del modelo indicado anteriormente [28],[39], se determinó la dureza absoluta de dicho recubrimiento. Los resultados se presentan en la

Figura 4.

Tabla 4. Datos de dureza compuesta obtenidos en el sistema 7075- NiP-ZrN, mediante la aplicación de diversas cargas de indentación.

Resultados de los Ensayos de Nanoidentación			
RID	Dureza (GPa)	RID	Dureza (GPa)
0,06	17,75	0,25	7,49
0,07	15,44	0,25	7,13
0,06	19,76	0,26	6,84
0,06	21,59	0,25	7,17
0,06	17,49	0,26	6,86
0,07	14,28	0,35	5,67
0,07	15,55	0,34	6,19
0,07	15,64	0,37	5,28
0,07	15,72	0,34	6,08
0,06	19,34	0,37	5,28
0,12	13,39	0,36	5,38
0,11	15,99	0,35	5,64
0,14	11,25	0,36	5,56
0,11	16,47	0,04	19,22
0,13	11,97	0,04	16,52
0,14	11,34	0,04	21,24
0,11	16,47	0,04	18,04
0,13	12,50	0,05	15,11
0,14	11,04	0,05	13,82
0,13	11,61	0,04	17,51
0,25	7,27	0,04	18,15
0,22	8,99	0,04	19,21
0,24	7,62		

Los resultados demuestran que la determinación de la dureza intrínseca del recubrimiento de ZrN mediante los datos de microindentación indicados en la Figura 4, permite la predicción de un valor de 21 GPa, el cual es muy cercano al valor medido mediante técnicas de nanoindentación (20 GPa).

3.3 Determinación del Volumen de Desgaste

Una vez realizados los ensayos de desgaste por “fretting” se llevó a cabo la determinación experimental de los volúmenes de desgaste mediante el análisis de las huellas. Tal como se señaló anteriormente, para este cálculo se asumió que el área de contacto se aproxima a una superficie esférica. En las Tablas 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos.

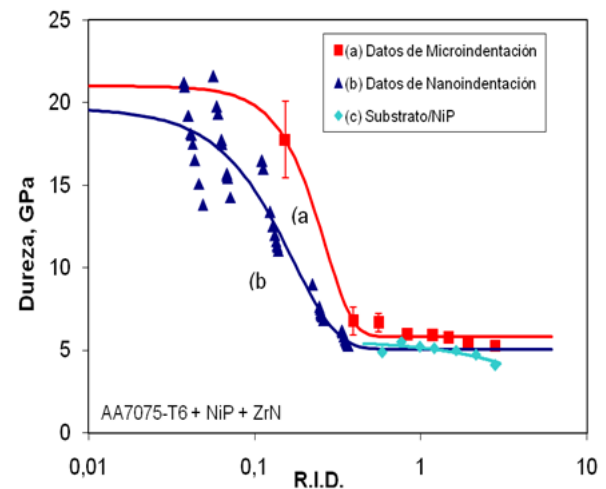


Figura 4. Cambio en la dureza compuesta en función de la Profundidad Relativa de Indentación (RID) del recubrimiento Dúplex, determinado a partir de ensayos de nano y microindentación.

El volumen de desgaste para cada una de las muestras ensayadas ha sido determinado mediante la utilización de la nueva metodología propuesta en el presente estudio, basada principalmente en la obtención e integración de la función que describe el perfil de cada huella de desgaste. Cabe destacar que, en este caso, los errores relativos entre los valores determinados empleando la metodología propuesta y los valores del volumen de desgaste obtenidos mediante el uso de la técnica de perfilometría 3D fueron menores al 10%. Este resultado confirma que el método propuesto, el cual implica la utilización de los perfiles transversales de profundidad garantizando el cálculo del volumen de desgaste a lo largo y ancho de la huella, permite una cuantificación satisfactoria de este parámetro. Con el fin de visualizar la dependencia del volumen de desgaste generado en la muestra con respecto a las variables experimentales utilizadas durante los ensayos de desgaste por “fretting” presentados en las Tablas 5 y 6, se realizó una interpolación a partir de los datos obtenidos para cada condición bajo estudio. En las Figuras 5-8, se muestran las superficies en 3D y las curvas de nivel obtenidas por interpolación, que indican la dependencia del volumen de desgaste con respecto a la carga normal aplicada y la amplitud de deslizamiento para cada número total de ciclos ensayados, tanto para el sustrato, como a los sistemas recubiertos. Para las muestras de la aleación 7075-T6 (Figuras 5-6) ensayadas a un número total de ciclos de 10^4 y 10^5 ,

respectivamente, se obtuvieron valores del volumen de desgaste (VD) que varían desde $1,1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ hasta $3,8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$, para el intervalo de carga y amplitud de deslizamiento ensayados.

Tabla 5. Volumen de desgaste determinado de las huellas de “fretting” de la Aleación de Aluminio 7075-T6 para 10^4 y 10^5 ciclos de ensayos.

<i>Ciclos: 10000</i>			
AD (micras)	P (Newton)	VD (mm^3)	DS
50	25	1,1E-05	1,2E-06
	50	4,6E-05	6,2E-06
	75	5,4E-05	6,8E-06
100	25	3,5E-05	2,3E-06
	50	3,3E-05	8,6E-06
	75	3,7E-04	3,2E-05
150	25	2,6E-04	2,5E-05
	50	1,3E-04	8,7E-06
	75	2,3E-04	8,4E-05
200	25	1,6E-03	2,1E-04
	50	1,7E-03	1,6E-04
	75	1,5E-03	1,3E-04
250	25	4,4E-03	5,5E-04
	50	5,4E-03	4,6E-04
	75	4,6E-03	3,6E-04
<i>Ciclos: 100000</i>			
50	25	3,6E-04	3,6E-05
	50	1,7E-03	8,8E-04
	75	8,2E-04	5,1E-05
100	25	2,7E-03	1,2E-04
	50	2,9E-02	8,6E-03
	75	2,2E-02	2,9E-03
150	25	5,6E-02	7,8E-03
	50	3,0E-02	4,3E-03
	75	2,6E-02	2,7E-03
200	25	4,7E-02	4,5E-03
	50	3,6E-02	2,0E-03
	75	3,9E-02	7,1E-03
250	25	3,2E-02	6,1E-03
	50	2,5E-02	1,6E-03
	75	3,8E-02	9,7E-03

Leyenda: AD=Amplitud de Desplazamiento, P=Carga Aplicada, VD=Volumen de Desgaste, DE=Desviación Estándar.

Tabla 6. Volumen de desgaste determinado de las huellas de “fretting” del Recubrimiento Dúplex para 10^4 y 10^5 ciclos de ensayo.

<i>Ciclos: 10000</i>			
AD (micras)	P (Newton)	VD (mm^3)	DS
50	25	8,3E-05	6,5E-06
	50	1,4E-04	1,8E-05
	75	3,7E-04	3,4E-05
100	25	4,4E-03	1,2E-03
	50	1,9E-04	4,2E-05
	75	8,3E-04	2,4E-05
150	25	2,9E-04	2,6E-05
	50	5,0E-04	3,7E-05
	75	1,6E-03	4,6E-04
200	25	4,5E-04	5,0E-05
	50	2,5E-03	2,1E-04
	75	3,5E-03	2,6E-04
250	25	1,3E-03	1,5E-04
	50	5,4E-03	4,4E-04
	75	6,8E-03	3,3E-04
<i>Ciclos: 100000</i>			
50	25	1,9E-04	6,3E-05
	50	1,0E-03	2,7E-04
	75	8,0E-04	4,2E-05
100	25	9,1E-04	5,3E-05
	50	3,2E-03	5,1E-04
	75	3,9E-03	8,7E-04
150	25	1,4E-03	4,6E-04
	50	3,3E-03	8,5E-04
	75	5,8E-03	1,7E-04
200	25	1,3E-03	6,6E-04
	50	4,5E-03	2,4E-04
	75	1,2E-02	3,3E-03
250	25	1,4E-03	9,6E-04
	50	6,4E-03	4,1E-04
	75	4,9E-02	1,9E-03

Leyenda: AD=Amplitud de Desplazamiento, P=Carga Aplicada, VD=Volumen de Desgaste, DE=Desviación Estándar.

Se puede observar (Figura 5.b) que para un menor número de ciclos (10^4) y para cualquier valor de carga aplicada, el VD del sustrato no varía significativamente entre amplitudes comprendidas de 50 a 150 μm . No obstante, al aumentar el número de ciclos (10^5), tal como se observa de la Figura 6.b,

se obtiene un comportamiento similar al anterior hasta una amplitud de 75 μm . A partir de este valor, se evidencia un régimen de transición hasta superar los 150 μm . Al llegar a la máxima amplitud de deslizamiento a 250 μm , para un número de ciclos constante, el VD aumenta un orden de magnitud. Este comportamiento indica que posiblemente en el caso de la aleación 7075-T6 predominan tres tipos

de regímenes de desgaste por “fretting”: uno poco severo a baja amplitud, seguido de un régimen transitorio y un régimen más severo a mayores amplitudes, en comparación con los ensayos llevados a cabo con un menor número de ciclos, en donde los mecanismos de desgaste juegan un papel muy importante.

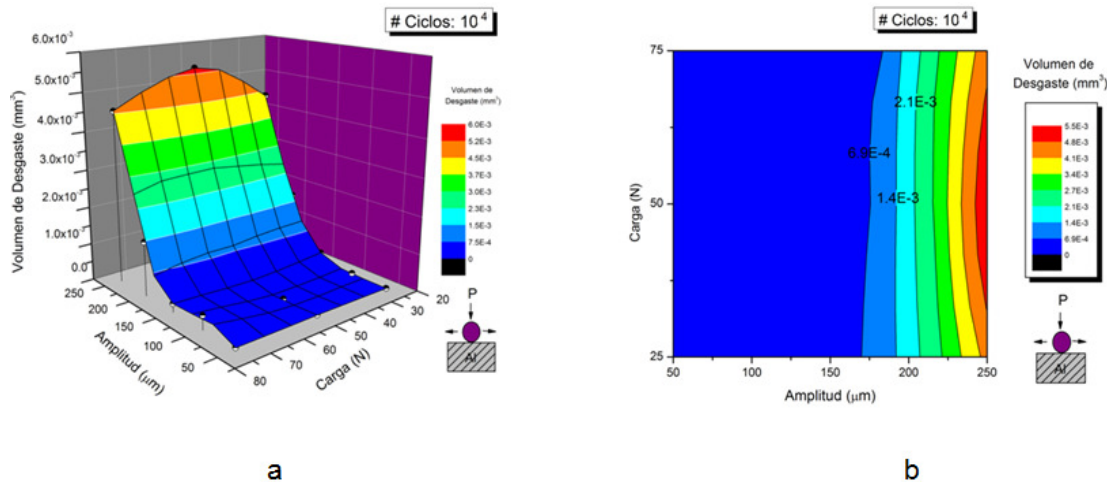


Figura 5. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de “fretting” de la aleación 7075-T6 a 10^4 ciclos.

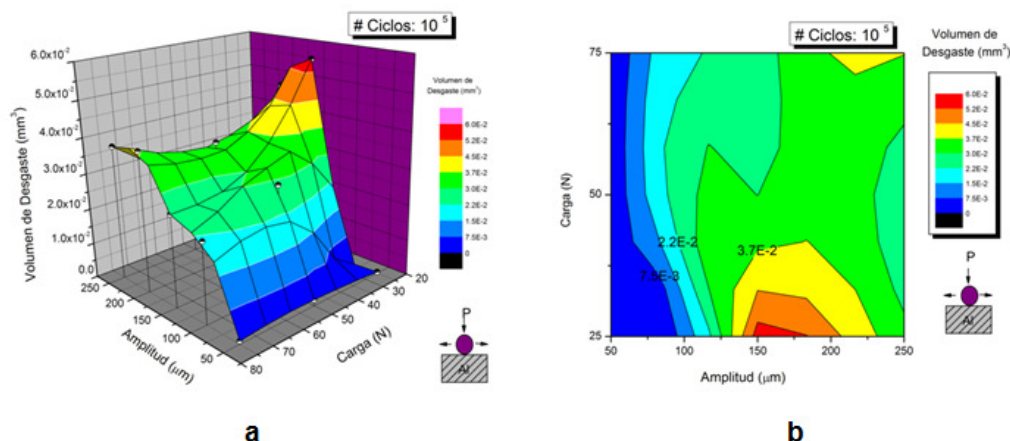


Figura 6. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de “fretting” de la aleación 7075-T6 a 10^5 ciclos.

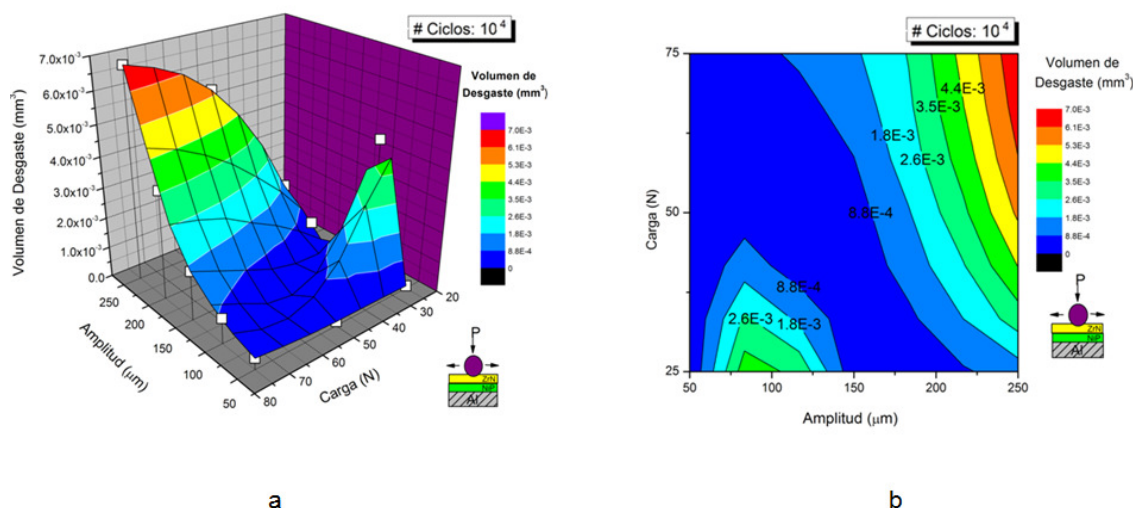


Figura 7. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de “fretting” del sistema 7075-T6/NiP/ZrN a 10^4 ciclos.

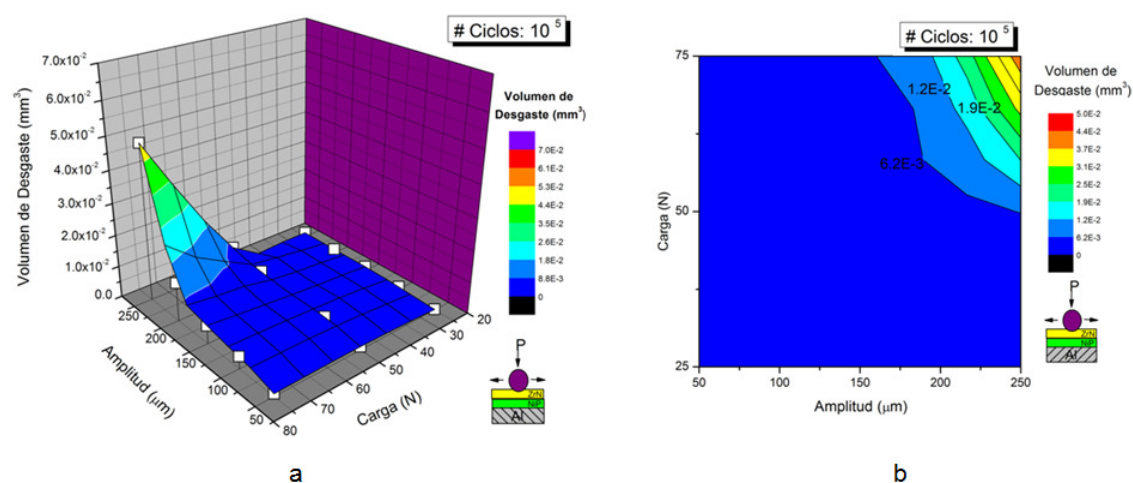


Figura 8. (a) Superficie en 3D; (b) Curvas de contorno que ilustran la dependencia del volumen de desgaste con la carga normal aplicada y la variación de la amplitud de deslizamiento de las huellas de “fretting” del sistema 7075-T6/NiP/ZrN a 10^5 ciclos.

En cuanto a la comparación de las Figuras 7.b y 8.b, se evidencia que el efecto de las variables carga y amplitud en la variación del valor del VD es similar. Se debe destacar que el incremento en el número de ciclos a 10^5 produce un aumento en el valor del VD de un orden de magnitud con respecto a los ensayos realizados a 10^4 ciclos. Cuando el sustrato es recubierto con una primera capa de NiP y posteriormente, con un recubrimiento de ZrN (Figuras 7-8) los valores del VD calculados estuvieron entre $8,3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ - $4,9 \times 10^2 \text{ mm}^3$, incrementándose en un 28% el volumen de desgaste

con respecto al sustrato sin recubrir, lo que indica que la presencia del recubrimiento dúplex no mejoró la resistencia al desgaste por “fretting” de esta aleación. En el caso del sistema con el recubrimiento dúplex con respecto al sustrato, para una amplitud mayor de $200 \mu\text{m}$, se determinó un aumento en el volumen de desgaste para el mayor número de ciclos ensayado (10^5) de $3,8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ a $4,9 \times 10^2 \text{ mm}^3$. Sin embargo, para la condición de carga que varió entre 25 y 50 N , se observó una disminución del valor del volumen desgastado en un orden de magnitud con respecto al sustrato sin recubrir.

3.4 Evaluación de la morfología de las huellas de desgaste por “Fretting”

La evaluación de la morfología de las huellas generadas en las superficies de los sistemas ensayados fue realizada empleando técnicas de MEB y perfilometría óptica 3D. En las Figuras 9 – 12, se presentan las fotomicrografías obtenidas. En las fotomicrografías correspondientes a las Figuras 9a y 9b, se puede notar que el sustrato sufre daño por deformación plástica en el centro de la huella, en la región indicada como “PS” en estas figuras. Este fenómeno se debe principalmente al deslizamiento parcial del área de contacto de la bola con respecto a la superficie, para la amplitud empleada. Se determinó que el efecto del incremento del número de ciclos en el sustrato solo generó un aumento de la cantidad de “debris” en el borde de la huella, tal como se puede observar en las figuras señaladas. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Ramesh y Gnanamorthy [40], quienes han indicado una acumulación considerable de “debris”, como consecuencia de los mecanismos de la deformación plástica, adherencia y fatiga que ocurren en el material en la medida que transcurre el ensayo de “fretting”.

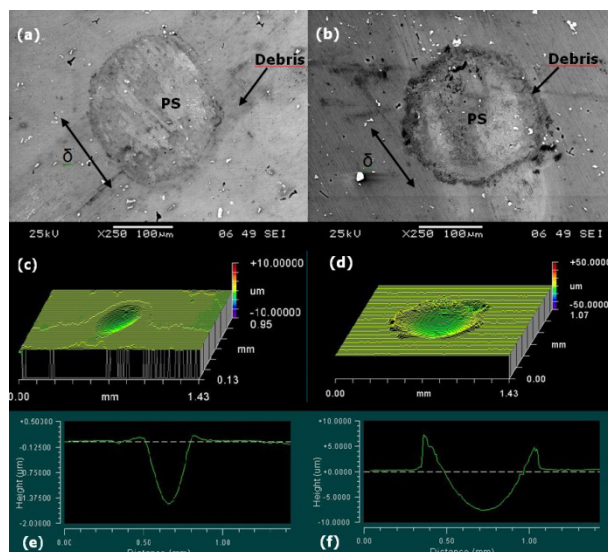


Figura 9. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de la aleación 7075-T6 ensayada a una carga normal aplicada de 25 N, $\delta = 50 \mu\text{m}$: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste de sustrato a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) y (d) Perfiles 3D del sustrato a 10^4 y 10^5 ciclos. (e) y (f) Perfiles 2D del sustrato a 10^4 y 10^5 ciclos.

El efecto del aumento de la amplitud y la carga para

el mismo número de ciclos durante el ensayo para las muestras de la aleación 7075-T6 se puede apreciar en las Figuras 10a y 10b, en comparación con las Figuras 9a y 9b, respectivamente. Se nota un cambio drástico en la morfología de las huellas, siendo ahora de forma elíptica por efecto del aumento de dichos parámetros. También, en este caso, se determinó que a menor número de ciclos el mecanismo de desgaste que predomina es de tipo abrasivo (Figura 10c), mientras que al aumentar el número de ciclos (Figura 10d), en la parte central de la huella, se observa una zona de deslizamiento parcial (PS) y la acumulación de “debris”, que han sido desplazados hacia la parte externa de la huella. Aun más, los perfiles en 3D (Figuras 10e y 10f) evidencian claramente que al incrementarse el número de ciclos el área de la superficie dañada se incrementa.

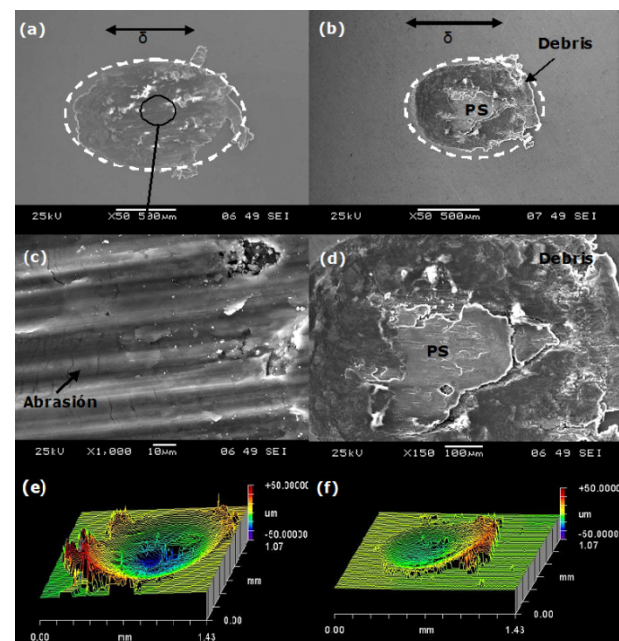


Figura 10. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de AA 7075-T6 ensayada a una carga normal aplicada de 75 N, $\delta = 250 \mu\text{m}$: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste de sustrato a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) Vista detallada del área indicada en (a). (d) Morfología de la huella de desgaste del sustrato a 10^5 ciclos, a una magnificación de 150x. (e) y (f) Perfiles 3D del sustrato a 10^4 y 10^5 ciclos.

La Figura 11, presenta la morfología de las huellas de desgaste correspondiente al sistema con el recubrimiento dúplex, ensayado a una amplitud de deslizamiento de $50 \mu\text{m}$ y una carga de 25 N. Cuando este es ensayado hasta 10^4 ciclos, el daño

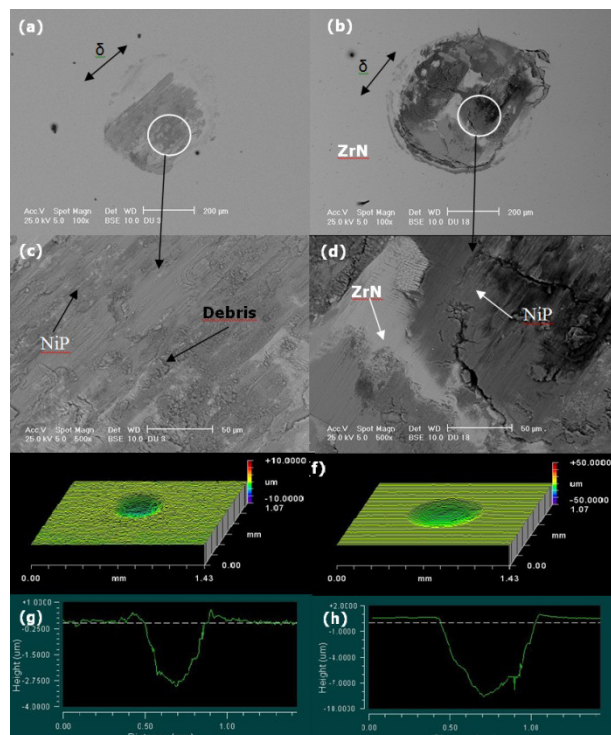


Figura 11. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de la aleación 7075-T6 con recubrimiento dúplex, ensayado a un carga normal de 25 N, $\delta = 50 \mu\text{m}$: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) y (d) Vistas detalladas de las áreas indicadas en (a) y (b). (e) y (f) Perfiles 3D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (g) y (h) Perfiles 2D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos.

generado sobre la superficie, de acuerdo a lo observado en las fotomicrografías obtenidas por MEB (Figuras 11a y 11c), indica que el recubrimiento de ZrN es removido por efecto de la carga, con la diferencia que el recubrimiento de NiP sigue protegiendo al sustrato, por lo que se puede afirmar que el recubrimiento dúplex (NiP + ZrN) mejora el desempeño tribológico del sistema recubierto. Los perfiles en 3D y 2D (Figuras 11e y 11g), indican que el daño generado es superficial, siendo la profundidad de la huella obtenida cercano a las $3 \mu\text{m}$. Al incrementarse el número de ciclos a 10^5 , se observa en la morfología de la huella obtenida por MEB (Figura 11b y 11d) que el recubrimiento dúplex presenta un mecanismo de desgaste abrasivo, debido al desprendimiento del recubrimiento de ZrN con la generación de un agrietamiento superficial del recubrimiento de NiP. Un análisis por EDX de las diferentes zonas permite verificar la presencia de áreas donde aún existe el recubrimiento de ZrN, quedando expuesto el

recubrimiento de NiP, el cual es el que sufre daño superficial. No obstante, este daño no llega en profundidad hasta el sustrato, tal como lo indica el perfil en 2D presentado en la Figura 11, siendo este valor cercano a $10 \mu\text{m}$, por lo que se determina que aun el recubrimiento de NiP protege al sustrato.

Cuando el recubrimiento dúplex es ensayado a una carga de 75 N y a la máxima amplitud de deslizamiento utilizada ($250 \mu\text{m}$) hasta 10^4 ciclos de “fretting”, se determinó que la morfología de las huellas en la superficie de la muestra presentan un mecanismo mixto de desgaste de adhesión y abrasión, siendo la abrasión generada por el desprendimiento del recubrimiento de ZrN, observándose también zonas donde ocurrió desprendimiento de NiP (ver Figuras 12a y 12c respectivamente). Los perfiles en 3D y 2D (Figura 12e y 12g) indican que en el centro de la huella el mecanismo de desgaste fue abrasivo y la profundidad alcanzada fue de aproximadamente $30 \mu\text{m}$, por lo que en estas condiciones el recubrimiento dúplex es removido casi en su totalidad. Para el máximo número de ciclos ensayado de 10^5 , el mecanismo de desgaste observado (Figuras 12b y 12c) es mucho más severo, con un mayor agrietamiento de la superficie tal como se evidencia en los perfiles 3D y 2D presentados en las Figuras 12f y 12h, respectivamente. La profundidad de la huella en este caso llega a superar el espesor del recubrimiento de NiP. Aun cuando el recubrimiento dúplex es removido por efecto de la carga, amplitud y número de ciclos, estos resultados indican que este tipo de recubrimiento tiene un buen desempeño tribológico en comparación al sustrato sin recubrir, solo bajo las condiciones especificadas.

Considerando la clasificación propuesta por Vincent *et al* [41] sobre los mapas de “fretting” para la condición inicial (RCFM), en función de la fuerza normal y amplitud de deslizamiento, se deduce que para el aluminio predominó un régimen de “fretting” mixto (MFR), ya que el deterioro de la superficie por desgaste y agrietamiento están presentes, mientras que por el efecto del incremento del número de ciclos y la amplitud, predominó un régimen de deslizamiento total (GSR), como se evidenció por MEB, donde el daño generado en la superficie fue inducido por la formación de “debris” en el área de contacto [42]. Estos resultados concuerdan con los reportados Elleuch y

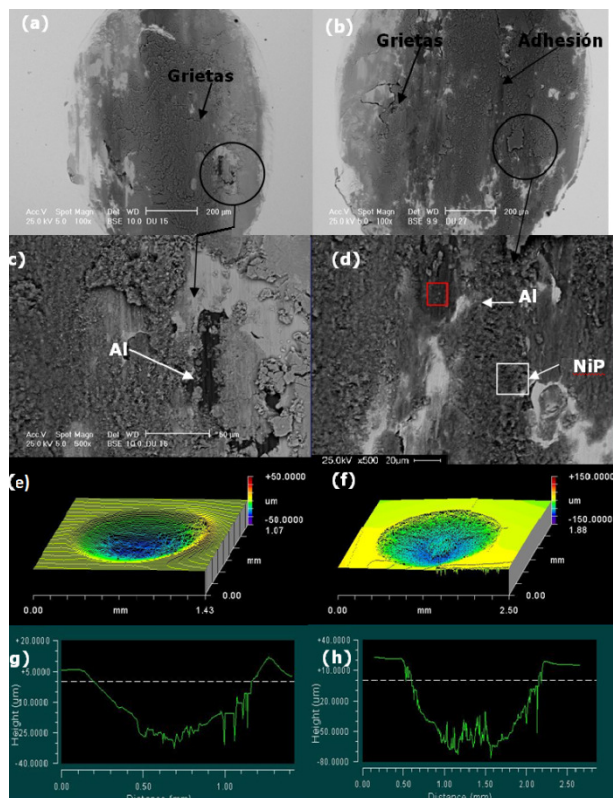


Figura 12. Fotomicrografías por MEB y perfilometrías de la aleación 7075-T6 con recubrimiento dúplex, ensayada a una carga normal de 75 N, $\delta = 250 \mu\text{m}$: (a) y (b) Morfologías de las huellas de desgaste del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (c) y (d) Vistas detalladas del área indicada en (a) y (b). (e) y (f) Perfiles 3D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos. (g) y (h) Perfiles 2D del recubrimiento dúplex a 10^4 y 10^5 ciclos.

Fouvry [43], quienes indicaron que la cantidad de “debris” es una función de la amplitud de deslizamiento. A mayor amplitud de deslizamiento mayor formación de “debris”. Adicionalmente, estos investigadores reportaron que en ensayos realizados sobre sustratos de acero la presencia de distintos regímenes de “fretting” en función del valor de la carga normal para una misma amplitud de deslizamiento [40]. En el caso de las muestras ensayadas de la aleación 7075-T6 se observó que para un número de ciclos de “fretting” de 10^4 el volumen de desgaste no varió significativamente con respecto a la carga aplicada y la amplitud de deslizamiento hasta los $150 \mu\text{m}$. No obstante, cuando el número de ciclos de “fretting” incrementa a 10^5 el volumen de desgaste aumentó en un orden de magnitud, generando un daño mayor en la aleación de aluminio. En cuanto al sistema dúplex se observó que el volumen de desgaste varió con

respecto al sustrato disminuyendo en un orden de magnitud, para la condición extrema de amplitud de deslizamiento de $250 \mu\text{m}$ y a valores de carga aplicada de 25 y 50 N, indicando que este tipo de recubrimiento podría ser efectivo en la disminución del daño por desgaste de “fretting”. Estos resultados han sido corroborados por la investigación llevada a cabo por Fu *et al* [44], quienes determinaron al menos cinco métodos para incrementar la resistencia al desgaste por “fretting”, entre ellos las superficies tratadas o recubiertas.

4. CONCLUSIONES

El recubrimiento de ZrN presentó una morfología densa, con presencia de granos columnares muy finos y compactos, la mayoría orientados desde la intercara hasta la superficie del mismo, típicos de una estructura tipo T, característica de los recubrimientos depositados mediante la técnica de deposición física en fase de vapor (PVD).

El análisis del patrón de rayos X permitió determinar que el recubrimiento de ZrN es de naturaleza cristalina y que posee una orientación preferencial (111).

El valor de la dureza intrínseca del recubrimiento de ZrN determinado a partir de los datos experimentales obtenidos de los ensayos de indentación y empleando el modelo de Puchi-Cabrera, fue de 21 GPa. Este valor es muy similar al valor de 20 GPa que fue reportado en la literatura y encontrado mediante técnicas de nanoindentación.

La comparación entre los valores de los volúmenes de desgaste calculados empleando el método de integración numérica propuesta y los determinados experimentalmente a través de perfilometría 3D, indicaron que existe una excelente correlación entre ellos y que esta metodología se puede utilizar con éxito para determinar el volumen desgastado durante el ensayo de “fretting”. Se determinó que para una carga aplicada constante, al aumentar la amplitud de deslizamiento durante el ensayo de “fretting”, se genera un incremento del volumen desgastado para todos los sistemas ensayados. Cuando la amplitud de desplazamiento es constante se incrementa el volumen de desgaste con la variación de la carga aplicada para todos los sistemas ensayados. El mecanismo de desgaste que predominó en el caso de los ensayos de “fretting” realizados para el sustrato sin recubrir fue de tipo abrasivo, lo cual corresponde a una deformación plástica, seguido por la

adherencia del material deformado entre las superficies en contacto y, por último, la fatiga que ocurre en el material en la medida que transcurre el ensayo. En el caso del sistema recubierto con el recubrimiento dúplex, el mecanismo de desgaste que predominó fue de tipo mixto adhesivo-abrasivo, sin llegar a afectar al sustrato para la menor condición de carga y desplazamiento. Sin embargo, a la mayor condición de carga y desplazamiento, se evidencia que el daño generado fue superior tanto superficialmente, como en profundidad llegando a superar el espesor del recubrimiento de NiP.

5. AGRADECIMIENTOS

Mariana H. Staia agradece el financiamiento del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT), a través del proyecto F-2001000600, así como la ayuda recibida para el Centro CENMACOR-UCV de la Oficina de Planificación del Sector Universitario (OPSU) a través del programa ALMA MATER. E. Moreno agradece la beca recibida de la Oficina de Planificación del Sector Universitario (OPSU) a través del programa ALMA MATER para llevar a cabo sus estudios de Doctorado en la UCV.

6. REFERENCIAS

- [1]. Waterhouse R.B., ASM Handbook, ASM, Material Park, USA. 1992; Vol 18: P.242-256.
- [2]. Fouvry, S., Kapsa Ph., Vincent L. Wear. 1996; 200: 186-205.
- [3]. Whittenton, E.P. & Blau P.J. Wear. 1988; 124: 291-309.
- [4]. Raciti, R., Eiss N.S., Mabie H.H., Furey M.J. Wear. 1989; 132: 49-58.
- [5]. Klaffke, D. Tribology Intern. 1989; 22 (2): 89-101.
- [6]. Kalin, M. & Vizintin J. Wear. 2000; 237 (1): 39-48.
- [7]. ASM Specialty Handbook. Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International. Ohio, 1993.
- [8]. Ashrafizadeh, F. & Bell, T. Surf. Eng. 1989; 45-59.
- [9]. Cirik, E., Genel, K.. Surf. Coat. Tech. 2008; 202: 5190-5201.
- [10]. Marin de Camargo, J, Jacobus H., Voorwald H., Pitanga C. Surf. Coat. Tech. 2007; 201: 9448-9455.
- [11]. Zhixin K., Kazuhiro N., Yuanyuan L. Surf. Coat. Tech. 2007; 201: 4999-5002.
- [12]. Liang G.Y., Wong T., MacAlpine, J.M., Su J. Surf. Coat. Tech. 2000; 127: 232-237
- [13]. Edrisy, A., Perry, T., Cheng, Y.T., Alpas. A. T. Wear. 2001; 251: 1023-1033.
- [14]. Puchi-Cabrera, E. S. Staia, M. H., Lesage, J., Gil, L., Villalobos-Gutiérrez, C., La Barbera-Sosa, J., Ochoa-Pérez, E.A., Le Bourhis, E. Inter. Journal Fat. 2008; 30: 1220-1230.
- [15]. Oskoue R.H., Ibrahim, R. N. Surf. Coat. Tech. 2011; 205, (15): 3967-3973
- [16]. Nie X., Meletis, E. I., Jiang, J.C., Leyland, A., Yerokhin, A.L., Matthews A. Surf. Coat. Tech. 2002; 149, (2-3): 245-251.
- [17]. Dearnley, P. A., Gummersbach, J., Weiss, Ogwu, A.A., Davies, T, J. Wear. 1999; 225 (1): 127-134.
- [18]. Colaruotolo, J., Tramontana D., "Engineering applications of electroless nickel", in: G. O. Mallory, J. B. Hajdu (editors), Electroless plating: fundamentals and applications, FL, USA: American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1990), p. 207.
- [19]. Puchi-Cabrera, E. S., Villalobos-Gutiérrez, C., Irausquín, I., La Barbera-Sosa, J., Mesmacque G. Inter. Jour. Fat. 2006; 28: 1854-1866.
- [20]. Apachitei and J Duszczek. Surf. Coat. Tech. 2000; 132 (1): 89-98.
- [21]. Hug E., Thibault S., Chateigner, D., Maunoury, L. Surf. Coat. Tech. 2012; 206: 5028-5035.
- [22]. Parker, K. Electroless nickel: state of the art. Planting and Surface Finishing, 1992; p.79
- [23]. Keong, K.G. & Sha, W. Surf. Eng. 2002; 18: 329-343.
- [24]. Zhou, Z.R., Gu S.R., Vincent L. Tribology Inter. 1997b; 30 (1): 1-7.
- [25]. Freimanis, A.J., Segall A.E., Conway J.C., Whitney E.J. Trib. Transac. 2000; 43: 653-658.
- [26]. Taheri R., Oguocha I.N.A, Yannacopoulos S. Wear. 2001; 249: 389-396
- [27]. Pineda P., Arias D.F., Pulzara A., Devia A., Arango Y., Arroyave M. Crecimiento y Caracterización de recubrimientos con bicapa Zr/ZrN. Revista Colombiana de Física. 2002; Vol.34, No. 1.
- [28]. Puchi-Cabrera E. S. Surf. Coat. Tech. 2001; 160: 177-186.
- [29]. Tabor D., The Hardness of Metals. Publisher: Oxford University Press. 1951; p. 175.
- [30]. Hernández, M.A. & Paiva D. Construcción y puesta en marcha de una máquina de ensayos para la simulación del fretting. Tesis de pregrado. Caracas (Venezuela) Universidad Central de

- Venezuela, 2003.
- [31]. Staia M.H., Santana Y.Y., Marcano Z. Del V. Surf. Eng. 2004; 20 (2): 128-134.
 - [32]. Wästrand O., Schwarzer N., Chudoba T. y Å. Kassman-Rudolphi. Surf. Eng. 2002; 18 (2): 98-104.
 - [33]. Eskner M., Sandström R. Surf. Coat. Tech.2006; 200: 2695-2703.
 - [34]. Ramamurty U., Sridhar S., Giannakopoulos A. E. and Suresh S. Acta Mater. 1999; 47 (8): 2417-2430.
 - [35]. Carrasquero R., Lesage J., Puchi-Cabrera E. S., Staia M. Surf. Coat. Tech.2008; 202 (18): 4544-4551.
 - [36]. Endo H., Marui E. Wear. 2002; 253: 795–802.
 - [37]. Carrasquero E. Evaluación tribologica de recubrimientos obtenidos por proyección térmica a base de WC-Co-Cr y NiCrBSi bajo condiciones de fretting wear. Tesis PhD, Caracas (Venezuela), Universidad Central de Venezuela. 2008.
 - [38]. Mochvan, B. A. and Demchishin A. V. Vacuum. 1992; 43 (5): 387-391.
 - [39]. Puchi-Cabrera E. S. Surf. Eng.2004; 20 (5): 332-344.
 - [40]. Ramesh, R., Gnanamoorthy R. Materials and Design. 2006; 27: 141-146.
 - [41]. Vincent, L., Berthier Y., Dubourg M.C., Godet M. Wear. 1992; 153: 135-148.
 - [42]. Fouvry, S., Kapsa Ph., Vincent L. Wear. 2001; 247: 41–54.
 - [43]. Elleuch, K. & Fouvry S.Wear.2002; 253(5): 662-672.
 - [44]. Fu Y., Loh N. L., Batchelor A. W. , Liu D. , Zhu X., Jaiwen H., Kewei X. Surf. Coat. Tech.1998; 106: 193–197.