



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE SOBRE NÍQUEL QUÍMICO COMO ALTERNATIVA AL CROMO DURO

Autor:

Eneko Larumbe Aguirre

Director:

Juan Ramón González Velasco



El presente trabajo experimental se ha llevado a cabo, bajo la tutorización de la Dra. Naroa Imaz Molina, en el marco del proyecto de I+D titulado “FRONTIERS III: Superficies multifuncionales en la frontera del conocimiento” liderado y coordinado por CIDETEC.

## ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. RECUBRIMIENTO DE CROMO .....	1
1.2. ALTERNATIVAS AL CROMO DURO .....	1
1.2.1. Tecnologías físicas.....	2
1.2.2. Electrolíticas .....	3
1.2.3. Químicas .....	4
1.2.4. Níquel electroless.....	5
1.3. COMPOSITES .....	9
1.3.1. Composite basados en níquel electroless .....	10
2. OBJETIVOS.....	12
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	13
3.1. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO .....	13
3.2. ELECTROLITO CROMO DURO .....	13
3.3. ELECTROLITO NÍQUEL ELECTROLESS .....	15
3.3.1. Valoración del níquel y restablecimiento del baño.....	15
3.3.2. Adición de partículas .....	16
3.3.3. Deposición del recubrimiento .....	17
3.4. PROCEDIMIENTO DE CARACTERIZACIÓN .....	17
3.4.1. Preparación de muestra en sección .....	18
3.4.2. Espesor y composición en fósforo .....	18
3.4.3. Morfología y composición .....	18
3.4.4. Rugosidad .....	18
3.4.5. Estructura cristalina .....	19
3.4.6. Tamaño de cristal.....	19
3.4.7. Comportamiento frente a la corrosión electroquímica.....	19

3.4.8. Dureza .....	21
3.4.9. Tratamiento térmico.....	21
4. RESULTADOS .....	22
4.1. ESPESOR Y CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO.....	22
4.2. RUGOSIDAD.....	24
4.3. MORFOLOGÍA.....	25
4.5. DIFRACCIÓN.....	28
4.6. DUREZA .....	31
4.7. COMPORTAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN ....	32
4.7.1. Técnicas de corriente continua.....	32
4.7.2. Técnicas de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica.....	35
4.7.3. Efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento frente a la corrosión .....	37
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	39
5.1. RESUMEN .....	39
5.2. CONCLUSIONES.....	39
6. BIBLIOGRAFÍA.....	40

## 1.INTRODUCCIÓN

El Tratamiento de Superficies hace referencia a cualquier proceso de modificación, recubrimiento o acabado sobre la superficie de un material para conferirle nuevas propiedades. Estos tratamientos permiten diseñar un recubrimiento con una composición y unas propiedades específicas mediante diferentes tecnologías (electroquímica, térmica, química, física, etc.).

Por otro lado, dentro de los Tratamientos de Superficie existe el concepto de multifuncionalidad. Debido a las nuevas demandas, hoy en día se buscan superficies multifuncionales que integren diferentes propiedades, no siendo suficiente con cumplir una sola propiedad. Dicho así, se buscan recubrimientos que combinen diferentes funcionalidades como la resistencia a la corrosión y al desgaste, dureza, etc. (Gabe, 1975; Davis, 2001).

Actualmente, la industria busca una opción tanto competitiva como respetuosa con el medio ambiente, debido al problema actual de contaminación. A pesar de existir varias alternativas, ninguna de ellas es suficiente para sectores donde las exigencias son muy altas. A causa de esto, es necesario avanzar por encima del estado del arte y desarrollar nuevos tratamientos de superficie con ese fin. Dentro de la demanda en el Tratamiento de Superficies se encuentran industrias como la automovilística, aeronáutica, ingeniería, construcción, etc. (Ambioma, 2007).

### 1.1. RECUBRIMIENTO DE CROMO

A día de hoy el cromo es un metal muy utilizado en recubrimientos, tanto decorativos como protectores de numerosos componentes y piezas industriales pertenecientes a diversos sectores como automoción o aeronáutica. Se obtiene mediante la técnica de electrodeposición definida en el apartado posterior y a pesar de su bajo rendimiento por la formación de hidrógeno, logra una velocidad de deposición muy alta debido a su capacidad de trabajar a altas densidades de corriente (Farber y Blum, 1930).

El Cromo decorativo es un recubrimiento de poco espesor, con un espesor menor de  $0.5\mu\text{m}$  y el cual esta formado por una primera subcapa de níquel o cobre depositable en diferentes materiales. El níquel es preferible debido a su resistencia a la corrosión, por lo que se utilizan diferentes capas de níquel con una última capa de cromo para la obtención del recubrimiento cromo decorativo (Snyder, 2012).

El Cromo duro en cambio, es un recubrimiento con mejores características y un mayor espesor que suele ser de  $10\text{-}20\mu\text{m}$  pero puede llegar hasta los  $0.5\text{mm}$ . La más notoria es su dureza, aunque también concede alta resistencia a la corrosión, desgaste y fricción (Svenson, 2006; D. Gamburg y Zangari, 2011).

La morfología que presenta el cromo en el cromo decorativo es porosa pero a medida que aumenta su espesor esta porosidad provoca la formación de microgrietas. Por ello, diferentes soluciones como la aplicación de pulsos de corriente (Imaz Molina, 2013) pueden ser utilizadas para mejorar aún más las propiedades del cromo duro.

### 1.2. ALTERNATIVAS AL CROMO DURO

A pesar de las increíbles características que ofrece el recubrimiento de cromo duro, la deposición del cromo parte de un electrolito que contiene compuestos de cromo hexavalente, siendo estas sustancias muy tóxicas y consideradas altamente cancerígenas por el Reglamento

(CE) n°1272/2008. Debido a esto, en el artículo 4 de la Directiva 2002/95/CE (European Parliament, 2003) se fija la ausencia de cromo hexavalente en aparatos eléctricos y electrónicos como prevención y en 2017 se prohíbe su completo uso en el Anexo XIV del ECHA (European Chemicals Agency, 2018).

Debido a tener que buscar alternativas que logren alcanzar las buenas características que el cromo ofrece, se han estudiado diferentes opciones que pueden clasificarse según su método de deposición.

### **1.2.1. Tecnologías físicas**

Existen diversas tecnologías alternativas que no necesitan emplear un electrolito como medio para depositar el recubrimiento, sino que se depositan físicamente.

Entre ellas destacan los métodos de proyección térmica por combustión de alta velocidad (HVOF) y el de deposición física de vapor (PVD), entre otros como el revestimiento por láser, la deposición química por vapor al vacío (CVD), la deposición iónica por vacío (IVD) y el spray de plasma-carburo de titanio (Ambioma, 2007).

#### **1.2.1.1. Proyección térmica por combustión de alta velocidad**

Dentro de las técnicas de proyección térmica destaca el proceso de combustión de alta velocidad (HVOF) por ofrecer buenos recubrimientos alternativos al baño de cromo duro para uso industrial (Picas y cols., 2006; Ambioma, 2007).

Dentro de esta tecnología los recubrimientos con mayor proyección para sustituir al cromo duro, y por tanto los más estudiados, son el WC-Co y el CrC-NiCr. (Picas y cols., 2006)

A pesar de ser una técnica de deposición rápida en la cual se elimina la mayor parte de la porosidad, es necesario trabajar a temperaturas altas y mantener un tiempo de permanencia considerable por parte de las partículas. Estos recubrimientos permiten trabajar a altas temperaturas pero su coste es muy alto, por lo que no logra ser tan llamativo para la sustitución del cromo duro (Yang, 2011; Vernhes y cols., 2013).

#### **1.2.1.2. Deposición física de vapor**

Esta técnica se suele utilizar para recubrimientos de poco espesor (<100nm), pero también se han desarrollado capas más gruesas e incluso multicapas. Sirve para depositar tanto elementos como aleaciones, aunque el recubrimiento de muchos de ellos se obtiene con dificultad. La mayor ventaja consiste en la capacidad de control sobre la morfología y la cristalinidad del recubrimiento, además de su buena adherencia en una gran variedad de sustratos (Mazzi y cols., 2016).

Los recubrimientos alternativos al cromo duro más comunes son las aleaciones TiN, TiCN y TiAlN<sub>2</sub> debido a la dureza que ofrece el titanio. También, pero en menor medida, se utilizan el ZrN, TiC y el CrN. Para poder llegar a las características que ofrece el cromo duro se depositan recubrimientos más gruesos que los habituales, con un espesor de entre 1µm y 15µm (Mattox, 2010).

A pesar de las ventajas que ofrece, su deposición en superficies complejas es pobre, ofrece pocas variables de trabajo y tiene poco rendimiento de trabajo (Mattox, 2000).

### 1.2.2. Electrolíticas

La electrolisis (electricidad+ruptura) consiste en la utilización de electricidad para llevar a cabo una reacción química o el proceso inverso, produciendo electricidad mediante reacciones químicas.

La técnica de electrodeposición es una técnica que utiliza la electrolisis para depositar un metal en un cuerpo sólido y conductor, obteniendo así recubrimientos de diferentes características aplicando corriente externa. Esta corriente puede aplicarse de dos maneras diferentes, de manera continua mediante corriente directa o mediante pulsos de corriente, ofreciendo esta segunda más variables de trabajo (Imaz Molina, 2013).

Una vez seleccionada la frecuencia de trabajo, existen dos procedimientos diferentes posibles (Ugaz y Díaz, 1988; Roy y Hansal, 1998):

- Potenciostático: consiste en imponer al sistema un potencial determinado y registrar la lectura de corriente respectiva
- Galvanostático: consiste en aplicar una determinada densidad de corriente y registrar el potencial de respuesta.

El proceso electroquímico se debe al proceso químico producido por las especies cargadas (iones y electrones) bajo un entorno conductor. De este modo, los electrones transitan por el circuito eléctrico (circuito externo) del ánodo al cátodo mientras los iones fluyen por el electrolito del ánodo al cátodo, por lo que tanto el ánodo como el cátodo tienen que ser conductores.

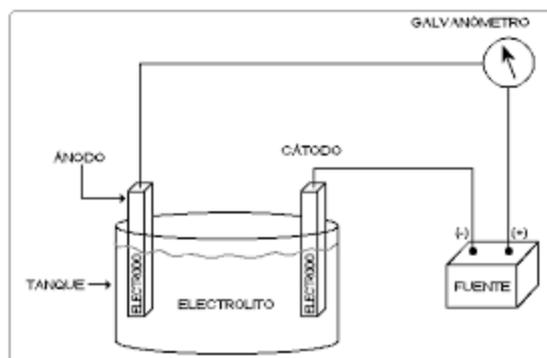


Figura 1.1.- Esquema de un sistema de electrodeposición.

En el caso de la electrodeposición metálica, el electrolito se encuentra en forma acuosa y contiene sales metálicas para la deposición, un ácido o una base para promocionar la conducción, un *buffer* para mantener el pH controlado y, en muchas ocasiones, aditivos que se añaden para optimizar las propiedades de deposición (Kanani, 2004). Sobre este medio los cationes migrarán al cátodo y se depositarán en él gracias a los electrones donados por la corriente externa, llevándose a cabo la reacción de reducción. La reacción de oxidación en cambio se da en el metal en el caso de ser un ánodo soluble o en el medio en caso de ser insoluble, formando así los cationes y electrones necesarios para la reducción (Jovic y cols., 2014).

Numerosos grupos de investigación (Mulukutla y cols., 2012; Protsenko y cols., 2012; Liang y cols., 2017) han estudiado la electrodeposición de diferentes metales y aleaciones con objeto

de conseguir recubrimientos electrolíticos que puedan ofrecer características comparables a las del cromo duro. Entre estos recubrimientos, cabe destacar los siguientes:

- Cromo trivalente: logra sustituir los iones de cromo hexavalente por iones trivalentes en el electrolito, los cuales son menos tóxicos. Debido a la gran popularidad que ha cogido en los últimos años se ha convertido, con sus ventajas y desventajas, en la principal alternativa al cromo duro (Schario, 2008). A pesar de depositar cromo como recubrimiento necesita espesores muy altos para poder llegar a proporcionar buenas características, quedando todavía lejos de las propiedades físicas que ofrece el cromo duro, por lo que se utiliza mayoritariamente como cromo decorativo (Mandich y Snyder, 2010; Leimbach y cols., 2018).
- Aleaciones de níquel: muchas investigaciones han demostrado que se pueden alcanzar durezas similares a las del cromo duro mediante la aleación del níquel con otros metales como el boro, molibdeno, cobalto o wolframio y la aplicación de un tratamiento térmico posterior (Brooman, 2004; Vamsi y cols., 2017). La electrodeposición de NiW constituye una de las opciones con mayor proyección de futuro debido a sus excelentes propiedades mecánicas, tribológicas, buena resistencia a los oxidantes ácidos y una alta temperatura de fusión (Eliaz y cols., 2005; Allahyarzadeh y cols., 2016). Sin embargo, estos recubrimientos actualmente también contienen desventajas como su baja eficiencia de corriente, baja estabilidad del pH del electrolito, tendencia al agrietamiento y limitada resistencia a la corrosión (Mizushima y cols., 2005; Imaz Molina, 2013).

### 1.2.3. Químicas

La técnica de deposición química de metales, o electroless, es un proceso de deposición de recubrimientos metálicos en los que estos se producen, a diferencia de la electrodeposición, en ausencia de corriente eléctrica externa. La energía necesaria para llevar a cabo la iniciación de la deposición viene del calor aplicado. Una vez iniciado el proceso, la oxidación de un componente propio de la solución será el encargado de suministrar los electrones necesarios para poder reducir los iones metálicos, depositándose así en el sustrato. En el momento en el que se deposita la primera capa metálica, se acelera el proceso de deposición volviéndose una reacción autocatalítica (Djoki y Cavallotti, 2010).

Los recubrimientos obtenidos por vía química ofrecen características que los convierten en una alternativa muy interesante, tales como: alta capacidad de adhesión al recubrimiento, gran uniformidad incluso en piezas complejas, resistencia al desgaste y corrosión, mayor dureza, buena conductividad eléctrica, baja porosidad y propiedades magnéticas. Todas estas propiedades están moduladas, en gran medida, por el contenido en fósforo de los recubrimientos y pueden incluso mejorar mediante tratamientos térmicos (Acu, 2007; Sahoo y Das, 2011).

Otra de las ventajas de los recubrimientos electroless, a diferencia de la electrodeposición, es su capacidad de poder ser aplicados tanto en sustratos conductores como en no-conductores. El recubrimiento puede, por tanto, utilizarse para el metalizado de materiales dieléctricos tales como plásticos, cristal o piezas cerámicas, aplicando siempre un pretratamiento adecuado para permitir la deposición metálica espontánea sobre este tipo de sustratos (Kanani, 2004). Esta característica, unida a sus excelentes prestaciones mecánicas y de resistencia a la corrosión, han motivado a que se convierta en un proceso con un alto impacto industrial (Fujii y cols., 2014).

Es posible obtener recubrimientos por vía química de diferentes metales como níquel, cobalto, etc. No obstante la deposición química de níquel, empleando hipofosfito como agente reductor, copa el 95% de las aplicaciones industriales en los que los procesos de deposición por vía

química están implicados gracias a las excelentes propiedades aportadas por este tipo de recubrimientos (Sviridov y cols., 2003; Sudagar y cols., 2013; Djokić, 2016).

#### 1.2.4. Níquel electroless

El proceso de reducción de níquel empleando hipofosfito sódico como reductor fue descrito por primera vez por Wurtz en 1844 (Glenn O. Mallory, 1990). Debido a las pobres características obtenidas no fue hasta 1944 que Brenner y Riddell (Brenner y Riddell, 1946) retomaron el proyecto profundizando en el estudio de estos recubrimientos y lograron así desarrollar el proceso de níquel electroless mediante un proceso estable y controlable (Sudagar y cols., 2017). A partir de aquel momento la aplicación de este recubrimiento ha ido aumentando anualmente en la industria, sobre todo a partir de los años 1980, convirtiéndose a día de hoy en una interesante alternativa al cromo duro (Taheri, 2002).

Los diferentes recubrimientos obtenidos de níquel químico se clasifican principalmente por el agente reductor utilizado, el pH del baño y la temperatura de trabajo. Como se ha mencionado anteriormente, prácticamente todos los procesos de deposición química de níquel están basados en el empleo de hipofosfito como agente reductor. Parte del agente reductor se incorpora, como fósforo elemental, al depósito, modificando así sus propiedades y dando lugar al recubrimiento Ni-P (Sudagar y cols., 2013).

Además del agente reductor muchos son los componentes necesarios para llevar a cabo la deposición de níquel/fósforo (Glenn O. Mallory, 1990).

**Fuente de níquel:** ofrece los iones  $\text{Ni}^{2+}$  al baño. La fuente de níquel más habitual suele ser el sulfato de níquel, a pesar de existir alternativas como el  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

**Agente reductor:** será el componente que se oxidará para dar al ion metálico los electrones que necesita para depositarse. Como se ha mencionado anteriormente, hay varias alternativas en este apartado, dando lugar a diferentes aleaciones dependiendo del agente reductor escogido.

**Agentes complejantes:** estos cumplen tres objetivos principales:

- Ejercen el papel de *buffer*, previniendo el aumento del pH de manera rápida.
- Evitan que las sales de níquel formen compuestos con el agente reductor y precipiten.
- Reducen la concentración de iones libres de níquel para controlar la cantidad de níquel a depositar.

**Estabilizantes:** El baño puede trabajar sin usar estabilizantes, pero éste corre el riesgo de descomponerse. Los estabilizantes previenen las reacciones de precipitación, evitando que el baño de descomponga.

En la Tabla 1.1 se resumen los componentes y las condiciones más habituales en los recubrimientos de níquel fósforo.

Tabla 1.1.- Componentes y condiciones del níquel fósforo (Sudagar y cols., 2013).

<b>Componente</b>	<b>Níquel + P/B</b>
<b>Sales o fuente metálica (níquel)</b>	Sulfato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel
<b>Agente reductor (ion hipofosfito)</b>	Hipofosfito sódico, borohidruro de sodio, DMAB.
<b>Agente complejante</b>	Ácido cítrico, láctico, glicólico y propanoico, citrato sódico, ácido succínico.
<b>Estabilizante</b>	Tiourea, acetato de plomo, sales metálicas pesadas.
<b>Buffer</b>	Sales sódicas o agentes complejantes.
<b>Ajustadores de pH</b>	Ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico, amoníaco.

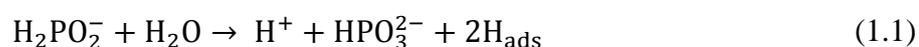
Dentro de las alternativas que ofrece el níquel electroless, este trabajo se centra en el estudio de recubrimientos Ni-P en medio ácido. La aleación níquel fósforo se utiliza ampliamente en muchas industrias como la química, petroquímica, automovilística, aeroespacial y electrónica. El por qué de este amplio abanico de aplicaciones radica en la versatilidad de sus propiedades en función del contenido en fósforo de los recubrimientos (Riedel, 1991; Xu y cols., 2012).

#### 1.2.4.1. Reacciones químicas

A día de hoy, no existe un mecanismo único aceptado para el proceso de deposición química de níquel y existen diferentes propuestas para explicar el proceso (Sahoo y Das, 2011). Uno de los mecanismos más ampliamente utilizado para la explicación del proceso es el mecanismo del hidrógeno atómico descrito a continuación, descrito por Mainier y Araujo (1994).

Oxidación del hipofosfito:

En presencia de agua, el hipofosfito sufre una deshidrogenación catalítica generando iones ortofosfito, protones e hidrógeno monoatómico que se adsorberá sobre la superficie del sustrato.



En un caso ideal todo el agente reductor se reduciría para que el níquel pudiera depositarse en el sustrato, logrando también la deposición del fósforo a causa de que es parte del agente

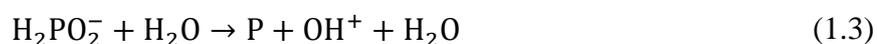
reductor. Sin embargo, en la realidad parte de la reacción se desvía a la formación de hidrógeno que también se adsorbe en el recubrimiento formando burbujas (Taheri, 2002). Éstas empeoran las características del recubrimiento, aumentando su porosidad y reduciendo su adhesión y resistencia a la corrosión. Además la reacción (1.5) puede dar lugar a una precipitación del ortofosfato de níquel poniendo en peligro el baño.

√ Reacciones de deposición:

·Níquel:

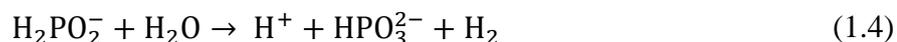


·Fósforo:



X Reacciones no deseadas:

·Formación de hidrógeno y ortofosfito:



·Precipitación de níquel ortofosfato:



#### 1.2.4.2. Contenido en fósforo

Trabajar con una aleación en vez de un metal puro ofrece la ventaja de poder modular la concentración de fósforo depositada para obtener diferentes características en el recubrimiento. En este caso el fósforo es el compuesto que puede variar y su contenido es función del pH del baño (Acu, 2007; Czagány y cols., 2017), la concentración de los compuestos en el baño (Ebn Touhami y cols., 2003; Yan y cols., 2008) y de la temperatura de deposición (Baskaran y cols., 2006). Hoy en día se diferencian tres tipos de recubrimientos Ni-P dependiendo del contenido en fósforo, cada uno con unas características diferentes.

Tabla 1.2.- Resumen de características obtenidas en base al contenido en fósforo depositado.(Jiaqiang et al., 2005)

<b>Tipo de recubrimiento</b>	<b>Contenido en fósforo</b>	<b>Estructura</b>	<b>Características</b>
<b>Bajo contenido</b>	1-5	Microcristalina	Alta resistencia al desgaste. Baja resistencia a la corrosión. Mayor dureza
<b>Contenido medio</b>	5-8	Cristalina	Alta resistencia al desgaste. Resistencia a la corrosión media.
<b>Alto contenido</b>	>9	Amorfa	Alta resistencia a la corrosión. Baja resistencia al desgaste. Baja dureza.

#### 1.2.4.3. Tratamiento térmico

A pesar de que el recubrimiento de alto contenido en fósforo muestra una dureza inferior, se ha demostrado que una aplicación de un tratamiento térmico puede mejorar esta propiedad (Keong y cols., 2003). El tratamiento térmico es por tanto un factor importante que afecta el espesor, la dureza, la estructura y la morfología del recubrimiento (Apachitei y cols., 2002). Tras el tratamiento térmico los átomos de níquel reaccionan con el fósforo para formar el compuesto  $\text{Ni}_3\text{P}$  y a la vez aumenta el tamaño de los cristales de níquel. Esto produce un aumento en el valor de dureza, como ha sido estudiado por Czagány y cols.(2017). Como muestra la ecuación (1.6), suponiendo que todo el fósforo se convierte en  $\text{Ni}_3\text{P}$ , la dureza del recubrimiento tras el tratamiento térmico es proporcional al contenido en fósforo depositado (Czagány y cols., 2017).

$$y_{\text{Ni}_3\text{P}} \cong 4 \cdot x_{\text{P}} \quad (1.6)$$

Donde,

$y_{\text{Ni}_3\text{P}}$ , fracción de la fase  $\text{Ni}_3\text{P}$  tras el tratamiento térmico, u.a.

$x_{\text{P}}$ , fracción mol de P en el recubrimiento, u.a.

La influencia del tratamiento térmico sobre la dureza es la óptima a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante una hora como ya han concluido Apachitei y cols.(1998). Lin y He (2005) han demostrado que tanto la dureza como el la resistencia al desgaste sufren una mejora debido a la

técnica de tratamiento térmico. Por otra parte, hay un empeño por parte de los investigadores en mejorar las propiedades de los recubrimientos electroless debido a que en muchas aplicaciones industriales se trabaja a condiciones muy severas. Estas propiedades a altas temperaturas también pueden mejorarse mediante la adición de un tercer elemento o mediante partículas, por lo que ofrece una garantía en el desarrollo de recubrimientos en este campo de aplicación.

La corrosión en cambio sufre un pequeño deterioro ante el tratamiento térmico, especialmente en los depósitos de alto contenido en fósforo. Esto se le atribuye al cambio en la microestructura del depósito a causa del tratamiento térmico. La morfología amorfa desaparece y la cristalización del Ni-P provoca un aumento de las juntas de grano, que actúan como sitios activos de corrosión. La formación de microgrietas debido a la relajación de las tensiones generadas durante el proceso de deposición es otro factor importante que disminuye la capacidad de protección ante la corrosión (Sahoo y Das, 2011).

Además de la propia aleación metálica es posible modificar las propiedades de los recubrimientos mediante la codeposición de materiales terciarios lo que, sin duda, abre aún más el abanico de aplicaciones, presentes y futuras, de los recubrimientos basados en níquel químico.

### **1.3. COMPOSITES**

Un composite es un material estructural compuesto por dos o más constituyentes que se combinan a nivel macroscópico y no son solubles entre sí. La fase de refuerzo es el primer constituyente, el cual se encuentra incrustado en el segundo constituyente, la matriz. El material de la fase de refuerzo se encuentra normalmente en forma de fibras o partículas y los materiales de la matriz en cambio suelen ser continuos, como puede apreciarse en la Figura 1.2. Esta idea se utilizó por primera vez para fabricar los barcos en el siglo XIX; el hierro ofrecía dureza y resistencia, pero siendo tan costoso y difícil encontrarlo en láminas, se formó lo que podría asemejarse a un composite utilizando madera, existiendo incluso la opción de formar un composite terciario con el cobre para evitar la corrosión producida por el mar (Clyne, 2000).

Dentro de los composites los hay de diferentes tipos: Composites de matriz polimérica, de matriz metálica, matriz cerámica y matriz cemento (D.L. Chung, 2009).

El recubrimiento de níquel electroless de alto contenido en fósforo estudiado en el presente trabajo encaja dentro de los composites de matriz metálica (MMC). Estos se caracterizan por ofrecer muy buenas características como su alta dureza y elasticidad, alta ductilidad, resistencia al desgaste, etc. respecto a otros composites (Clyne, 2000; Nishida, 2001) a pesar del gran coste que tiene su producción debido a las altas temperaturas que se necesitan (D.L. Chung, 2009).

Como se ha mencionado antes, el refuerzo ofrece algunas características de las que la matriz carece. En los MMC las más habituales suelen ser combinar la ductilidad y formabilidad de la matriz con la rigidez y capacidad de carga de la fase de refuerzo o unir la alta conductividad térmica de la matriz con la resistencia a la expansión térmica del refuerzo (Clyne, 2000).

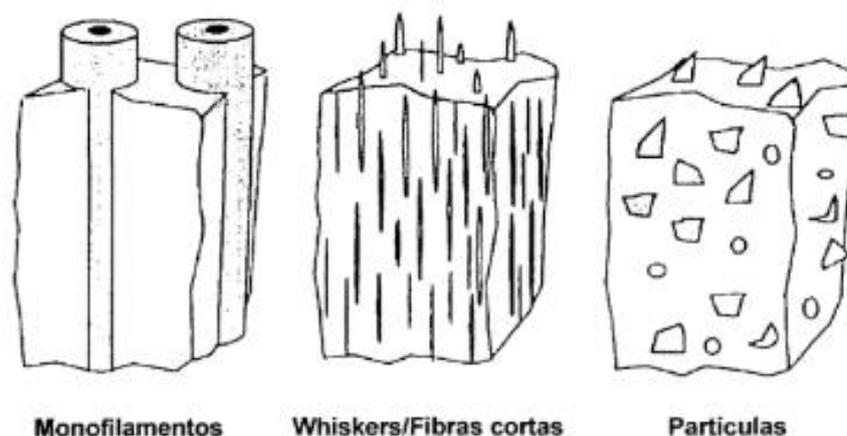


Figura 1.2.- Esquema de diferentes sistemas MMC según el tipo de refuerzo.(Clyne, 2000)

La fase de refuerzo es el material que soporta las tensiones principales, por ello a pesar de existir diferentes sistemas dentro de los composite de matriz metálica tal como aparece en la Figura 1.2, las investigaciones suelen centrarse en el uso de fibras o partículas (Edil da Costa y cols., 2000; Merino del Amo, 2010).

### 1.3.1. Composite basados en níquel electroless

La incorporación de partículas tiene como objetivo la mejora en las propiedades de los recubrimientos Ni-P. Las partículas más utilizadas en el baño de níquel electroless son las partículas de SiC, PTEF, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> (Sudagar y cols., 2013). Aunque también han sido estudiadas otras partículas como las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CNT, CrC, ZrO<sub>2</sub>, grafito o diamante (Vojtěch, 2008; Lee, 2012; Sajjadnejad y cols., 2017).

Los diamantes, además de ser piezas preciosas, tienen la mayor dureza y la mayor conductividad térmica de entre todos los materiales. También gozan de una alta resistencia a la dilatación térmica, tienen un bajo coeficiente de fricción y son químicamente inertes ( Mandich y Dennis, 2001; Hanada y cols., 2007; Nunn y cols., 2017). Por todo ello se presentan como una opción ideal para aplicar en recubrimientos y poder mejorar así las características tanto en depósitos de un solo elemento como en aleaciones.

El precio a pagar por su uso es alto, por lo que las partículas de tamaño micrométrico y nanométrico se presentan como mejores formatos para su aplicación. Trabajar con partículas tiene también ventajas como su baja densidad, alta rigidez, gran tenacidad y dureza(Clyne, 2000). Por otro lado el efecto del tamaño de las partículas en la matriz de níquel electroless ya ha sido estudiado por varios investigadores (N. K. Shrestha y cols.,2006; Abdoli y Sabour Rouhaghdam, 2013).

Con un tamaño menor de 100nm, los nanodiamantes han ido cogiendo popularidad en los últimos años aunque quedan aún lejos de partículas de mayor tamaño, debido en gran medida a los problemas que provocan su dispersión y control en el baño. Aún así, tienen una gran ventaja, ya que comparándolas con partículas de mayor escala, hay una mejor integridad entre el refuerzo y la matriz níquel-fósforo, facilitando así la adhesión al sustrato. El mayor problema de las nanopartículas, como se ha mencionado anteriormente, es su facilidad para aglomerarse debido a su gran área superficial que hace que tiendan a pegarse y decantar, desestabilizando el baño. Por ello, la dispersión de las partículas en el baño es algo importante, siendo necesaria su

suspensión mediante una vigorosa agitación, burbujeo con aire o vibración ultrasónica junto a surfactantes (Chen y cols., 2010; Lee, 2012).

La incorporación de nanopartículas de diamante se ha estudiado tanto en diferentes matrices como mediante el uso de diferentes tecnologías, que pueden ofrecernos una idea acerca de los efectos que pueden producir en el níquel electroless (Mandich y Dennis, 2001; Nunes y cols., 2012; Welch, 2014; Das y cols., 2018).

Diferentes estudios han determinado que con altas concentraciones de partículas de nanodiamante mejoran sustancialmente las propiedades protectoras de los recubrimientos níquel electroless. El estudio de la relación que siguen la dureza y la concentración de nanopartículas ha sido estudiado por Zhu y cols. (2010), necesitando concentraciones superiores a  $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y un tratamiento térmico posterior para poder obtener una mejora sustancial en el recubrimiento. Estos resultados coinciden con los descritos por (Kaleicheva y cols., 2012) en los cuales se observa la mejora de propiedades físicas, como lo son la dureza y el desgaste en este caso, a causa de añadir las partículas. El comportamiento del composite Ni-P/nanopartículas ante el tratamiento térmico será el mismo que en el caso del níquel electroless, una cristalización con la formación de la fase  $\text{Ni}_3\text{P}$  y un crecimiento de cristal de níquel como se puede observar en los resultados ofrecidos por Karaguiozova y cols.(2017). El comportamiento de la resistencia a la corrosión es otro importante parámetro a tener en cuenta, el cual es profundamente estudiado por Ashassi-Sorkhabi y Es'haghi (2013) pero con concentraciones de partícula de menor calibre a las utilizadas en los trabajos previamente mencionados. Una concentración permisible tomando en cuenta que la alternativa tiene que ser económicamente factible, por lo que las concentraciones que se utilizaron en el presente trabajo consistieron en 0.2-0.4-0.6 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Con todo esto, a pesar de que las partículas de diamante sobre la matriz de níquel electroless ya han sido estudiadas a lo largo de los últimos años, las nanopartículas de tan pequeña escala son algo que se está perfeccionando aún a día de hoy. Es por eso, combinado con la falta de una ideal alternativa al cromo duro, que es necesario un estudio más profundo de este recubrimiento. Por consiguiente, el presente trabajo esta destinado a estudiar las propiedades del composite níquel electroless con nanopartículas de diamante y definir así el que podría ser el recubrimiento que sustituya al cromo el día de mañana.

## 2. OBJETIVOS

Con intención de profundizar dentro de las alternativas al cromo duro, el níquel químico con la incorporación de partículas de nanodiamante se ha presentado como una interesante elección para llevar a cabo su estudio. Debido a esto, manteniendo la correlación con todo lo expuesto en los apartados anteriores, los objetivos que se han planteado para elaborar el presente trabajo son los siguientes:

- Estudiar la codeposición de nanopartículas de diamante en un electrolito de níquel electroless y analizar su efecto sobre las características de estos depósitos.
- Caracterizar las propiedades de estos composites respecto al sistema de referencia de cromo duro para evaluar su viabilidad como alternativa a este sistema.
- Estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre las características de los recubrimientos desarrollados, analizando el efecto de la adición de partículas como material de refuerzo.
- Avanzar en el estudio del uso de nanopartículas en recubrimientos protectores, pudiendo superar así los límites implantados actualmente y seguir progresando en busca de características superiores.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

El sustrato utilizado para el presente trabajo fue acero al carbono (AISI 1010) pulido ( $R_a \approx 0.0102\mu\text{m}$ ) con razón de simular los materiales utilizados en la industria.

Una vez definido el área de trabajo, se cubrió el sustrato con cinta aislante y teflón el resto de la pieza como se explica a continuación.

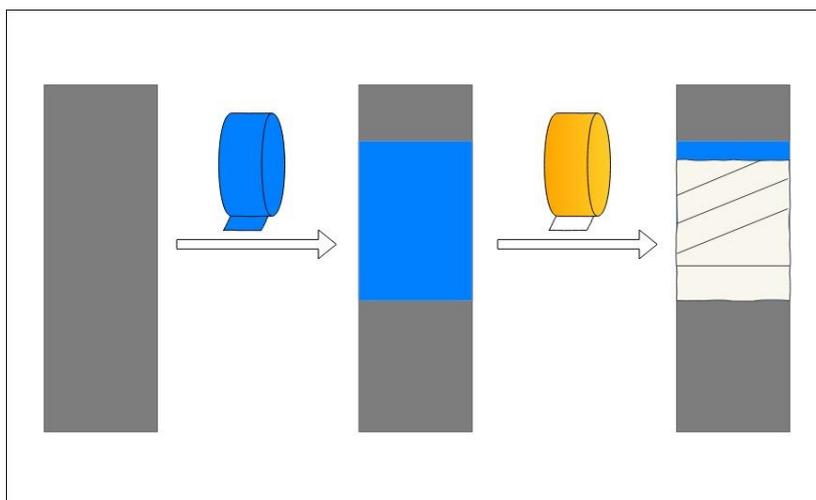


Figura 3.1.- Enmascarado de la pieza mediante cinta aislante y teflón.

Antes de empezar con la deposición hubo que pretratar el sustrato, eliminando así posibles impurezas que pudieran contaminar el baño y activando la superficie para obtener una buena adherencia. El pretratamiento consistió en cinco minutos sumergido en un volumen de 500mL de desengrase alcalino comercial (Uniclean 251, Atotech Deutschland GmbH,  $60\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  y agitación de 300rpm. Después se aplicó, utilizando acero inoxidable como ánodo, una corriente catódica potenciostática de 4V durante un minuto, sumergido en el mismo desengrase utilizado anteriormente. Posteriormente, se enjuagó el sustrato con agua desionizada y se introdujo durante un minuto en ácido clorhídrico al 50% en volumen para su activación. Por último se le pasó un poco de agua del grifo para eliminar el clorhídrico y evitar contaminar el baño.

#### 3.2. ELECTROLITO CROMO DURO

La composición del electrolito de cromo duro utilizado fue la siguiente:

·  $\text{CrO}_3$ :  $250\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

·  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Se utilizó la técnica de electrodeposición en la que tomaron parte los siguientes componentes:

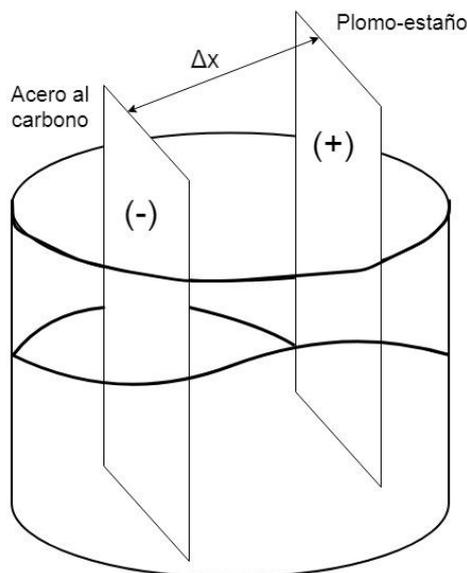


Figura 3.2.- Esquema del proceso de cromado.

El sustrato utilizado fue el acero al carbono mencionado anteriormente con un área de trabajo de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$ .

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Volumen de baño (mL): 200

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 60

$\Delta x$  (cm): 5

Tiempo de deposición (min): 90

Velocidad de agitación, w (rpm): 300

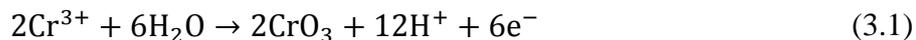
Densidad de corriente,  $i$  ( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ): 4

En el proceso de deposición del cromo, ocurren otras dos reacciones en paralelo. Por una parte la formación del hidrógeno que provoca esa pérdida sustancial en la eficiencia del proceso, tal y como se ha mencionado en la introducción, y por otro lado la reducción parcial del  $\text{Cr}^{6+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  (Svenson, 2006).

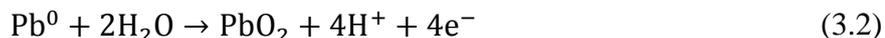
El ánodo utilizado ha sido el plomo-estaño (92%Pb, 8%Sn) con un área de  $8 \text{ cm}^2$ , de forma que la relación ánodo/cátodo era de 2.67/1. Se utilizó este ánodo para mantener la del  $\text{Cr}^{3+}$  formado en el electrolito bajo control. A pesar de no ser la mejor opción para el medioambiente, este ánodo ofrece muy buenos resultados (D. Gamburg y Zangari, 2011).

Las reacciones que se producen en el ánodo para poder mantener la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  bajo control son las siguientes (Mandich y Dennis, 2001).

Oxidación de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$



Formación de peróxido de plomo



Evolución de hidrógeno



### 3.3. ELECTROLITO NÍQUEL ELECTROLESS

El electrolito utilizado en el proceso experimental fue el baño comercial Hessonico HP-8 (KN 313100, Chemplate). Se colocó sobre un agitador un vaso de precipitado de medio litro y se adicionaron 200mL de agua desionizada. Agitado por medio de un imán se calentó a 70°C y sobre el agua se añadieron 25mL de Hessonico HP-8 Formación parte 1 y 100mL de Hessonico HP-8 Formación parte 2. Mediante esta mezcla se obtuvo una solución con un contenido de 5g/L en níquel metal y 40g/L de hipofosfito sódico. Las condiciones óptimas de trabajo las define la ficha técnica del baño:

Temperatura (°C): 85-92

pH: 4.5-5.2

Carga ( $\text{dm}^2 \text{L}^{-1}$ ): 0.2-1.5

Pudiendo obtener mediante ellos una velocidad de recubrimiento de 10-15 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

A pesar de ello, en el presente trabajo se utilizó una temperatura de 75°C debido a la desestabilización que pudiera provocar la adición de partículas en un baño a alta temperatura. La agitación fue de 150rpm y pH 4.7, el cual se fue ajustado tras cada ensayo utilizando amoníaco concentrado.

El tiempo de deposición fue de 60 minutos y la disminución de la temperatura óptima de trabajo desembocó en una menor velocidad de deposición, cercana a 7 $\mu\text{m}$  por hora.

El área de trabajo fue de 4x3cm<sup>2</sup> x 2 caras, por lo que la carga era de 0.48  $\text{dm}^2\text{L}^{-1}$  durante el depósito.

#### 3.3.1. Valoración del níquel y restablecimiento del baño.

Debido a las reacciones cinéticas que ocurrían durante la deposición las concentraciones de níquel e hipofosfito disminuían en el baño. Por ello, además del pH, fue necesario ajustar estas concentraciones en el electrolito tras cada deposición. Para la reposición se valoró la concentración de níquel y mediante la relación 1:1 que comparte con el consumo de

hipofosfitos, se obtuvo la carencia de hipofosfitos en el baño. Esta carencia se satisfizo mediante la solución Hessonnic HP-8 parte B que adiciona, entre otros componentes, el níquel metal y la solución Hessonnic HP-8 parte C que adiciona el agente reductor entre otros. El montaje utilizado para la valoración del níquel puede observarse en la Figura 3.3.

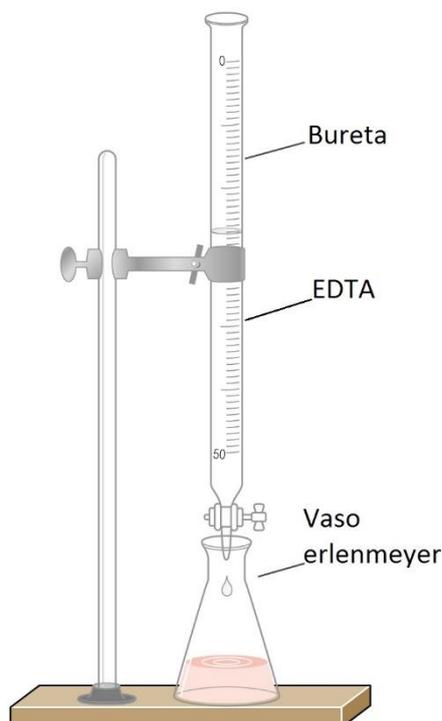
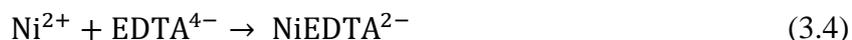


Figura 3.3.- Esquema del sistema de valoración de níquel en el baño.

Para la valoración de níquel se cogieron 5mL del electrolito al finalizar la deposición y se añadieron a un vaso erlenmeyer con 50mL de agua. Después se llevó a un medio básico mediante 20mL de amoníaco concentrado y se añadió un poco de murexida mediante una microespátula que sirvió como indicador. La valoración se llevó a cabo mediante EDTA disódico 0.1M en un montaje como el indicado en la Figura 3.3. La reacción que ocurre en la valoración es la siguiente:



Por lo que cada mL de EDTA consumido equivalía a 1.174g/L de níquel metal consumido durante la formación del recubrimiento de níquel electroless. Para el restablecimiento del baño se utilizaron las soluciones mencionadas anteriormente con una proporción de 1mL de B y C/ g Ni consumido.

### 3.3.2. Adición de partículas

Las partículas que se utilizaron en el presente trabajo fueron nanopartículas de diamante Carbodeon uDiamond Plating Additive for electroless nickel, con un tamaño de partícula de 4-6nm.

Las concentraciones de partículas preparadas para este trabajo fueron 0.2 g/L, 0.4g/L y 0.6g/L y como se ha mencionado en la introducción, mantener la dispersión de las partículas fue la mayor de las preocupaciones debido a que podían aglomerarse y desestabilizar el baño. Para la

preparación del electrolito se siguieron los siguientes pasos: Primero, se calculó el volumen necesario que había que coger del bote de partículas y sobre el primer agitador se diluyó sobre un volumen 10 veces mayor de agua, manteniéndolo bajo agitación durante 15 minutos para garantizar la dilución de las partículas. En un segundo agitador se preparó el baño explicado en el apartado de la preparación del baño y se adicionó la dilución de partículas al electrolito lentamente, gota a gota, utilizando una pipeta Pasteur. Una vez añadidas las partículas se calentó el baño hasta 75°C y por último se ajustó el pH.

### 3.3.3. Deposición del recubrimiento

Se probaron diferentes metodologías a la hora de depositar los recubrimientos sobre el sustrato, pero debido a problemas de adherencia y tensionamiento del depósito provocados por la aplicación de ultrasonidos durante la electrodeposición se decidió trabajar sin aplicar ultrasonidos durante la deposición y en las condiciones que se explican a continuación.

#### 3.3.3.1. Condiciones utilizadas para el ensayo de deposición

A partir de los resultados observados, se optó por trabajar a 75°C sin utilizar ultrasonidos por lo que no hizo falta vaso de doble camisa y se trabajó en un vaso de 500mL. Los ensayos se hicieron sobre un agitador controlando la temperatura mediante una sonda y una agitación de 150rpm, como se puede observar en la Figura 3.4 Tras cada ensayo se restablecieron las condiciones como se ha explicado en el apartado de la valoración de níquel.



Figura 3.4.- A la izquierda el baño de níquel químico. A la derecha el baño de NiP con 0.4g/L partículas.

## 3.4. PROCEDIMIENTO DE CARACTERIZACIÓN

Las características estudiadas sobre los diferentes recubrimientos obtenidos fueron la morfología, el espesor, la rugosidad, la estructura cristalina, el tamaño de cristal, la resistencia a la corrosión y la dureza.

### 3.4.1. Preparación de muestra en sección

Para poder realizar los ensayos en sección, fue necesario preparar las muestras cortándolas en sección, embutirlas en resina epoxi y por último pulirlas a espejo empleando sucesivamente papel de esmeril de grano 240, 600, 1200 y 4000, así como paño sintético con pasta de diamante de  $3\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m}$ . Para este proceso se utilizó una sierra de precisión Secotom-10 (Struers), una embutidora HA-30 (Imptech) y una pulidora Phoenix 4000 (Buehler).

### 3.4.2. Espesor y composición en fósforo

El espesor y la distribución de los componentes de las capas se midieron mediante la fluorescencia de rayos X. Dos equipos fueron utilizados para la medición debido a que la brevedad que ofrecía el Fischerscope XDAL-FD (Fischer) se complementaba con la precisión al detalle que ofreció el equipo de fluorescencia de rayos X modelo XDV-STD (Fischer Instruments). El primero se utilizó de manera práctica para conocer si el baño de níquel seguía ofreciendo las características deseadas tras cada baño, el otro en cambio sirvió para obtener una medida más precisa del espesor, la concentración de fósforo en el depósito y el perfil de deposición de ambos.

### 3.4.3. Morfología y composición

Se estudió la morfología y composición tanto en superficie como en sección en el recubrimiento. Se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) para obtener información sobre morfología superficial y la composición de las muestras. Dado que se trabajó con partículas de tamaño muy pequeño ( $< 5\text{nm}$ ), se empleó la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), obteniendo así una mejor resolución de los recubrimientos. En el presente trabajo se utilizó un microscopio SEM modelo JSM-5500LV (JEOL) con una microsonda de EDX modelo INCA X-sight (Oxford instruments) y un microscopio FESEM Ultra Plus (Zeiss) equipado con una microsonda EDX modelo Apollo X (Ametek EDAX).

### 3.4.4. Rugosidad

Se midió la rugosidad mediante un perfilómetro Talysurf Intra 50mm (Taylor Hobson), dotado de un palpador de 60mm terminado en punta de diamante con un radio de  $3\mu\text{m}$  y una apertura angular de  $90^\circ$ . Se realizaron dos medidas longitudinales con un recorrido de 35mm y dos transversales con un recorrido de 25mm en cada probeta, de manera que se obtuvieron los valores promedio de  $R_a$  (promedio de las distancias del perfil de rugosidad a la línea intermedia de la longitud de medición) y  $R_z$  (promedio de los valores absolutos de las cinco crestas del perfil más altas y de las profundidades de los cinco valles del perfil más bajos).



Figura 3.5.- Recorrido de mediciones de rugosidad.

### 3.4.5. Estructura cristalina

El análisis estructural se realizó empleando un difractómetro X'Pert PRO MRD (Panalytical) equipado con tubo de Cu, espejo parabólico de haz incidente, colimador de haz paralelo ( $0.18^\circ$ ) en haz difractado, monocromador secundario plano y un detector proporcional sellado de Xe.

En los ensayos de XRD se midió el difractograma de  $2\Theta=20^\circ$  a  $2\Theta=100^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0,019^\circ$  y 1s de tiempo por paso en modo continuo (el tiempo total de medida fue 72 min) y se usaron rendijas de  $1^\circ$  tanto en óptica primaria como secundaria, y rendija de recepción de 0,20mm.

### 3.4.6. Tamaño de cristal

Para calcular el tamaño de cristal se utilizó el pico más intenso de la fase cristalina del níquel. Con el ancho del pico a la mitad de su altura, se le aplicó la ecuación de Scherrer, por la cual se demuestra que el ancho del pico es inversamente proporcional al tamaño del cristal.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

Donde,

D, diámetro de cristal (Å)

K, depende del empaquetamiento atómico (normalmente  $K=0,9$ )

$\lambda$ , longitud de onda de rayos X,  $\lambda_{\text{KCu}}=1,5418 \text{ \AA}$

$\beta$ , anchura FWHM (radianes)

$\theta$ , ángulo de difracción (radianes)

### 3.4.7. Comportamiento frente a la corrosión electroquímica

El comportamiento frente a la corrosión se evaluó mediante técnicas electroquímicas de corriente continua y corriente alterna. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda para piezas planas (Flat Cell, Princeton Applied Research) de 250mL de capacidad (Figura 3.6) siendo la superficie atacada de  $1\text{cm}^2$ . El medio de trabajo utilizado fue NaCl 5% en peso (0.09M). Se utilizó un electrodo de calomelanos ( $E_{\text{SCE}}=0.241\text{V}$  vs SHE a  $25^\circ\text{C}$ ) y se situó justo delante del electrodo de trabajo mediante un capilar de Luggin. El contraelectrodo utilizado fue platino. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en medio aireado pero sin aplicar agitación. Para la medición de parámetros se utilizó un potenciostato-galvanostato con una interfase electroquímica 1287 y una interfase de impedancias 1255B (Solartron Analytical). Todas las medidas electroquímicas se hicieron dentro de una caja Faraday con objeto de reducir al máximo la señal electroquímica que puede provocar interferencias en el sistema estudiado. La reproducibilidad de los resultados se comprobó mediante la realización de entre 6 y 10 réplicas para cada ensayo y en este trabajo se muestran los valores más representativos para cada medida.

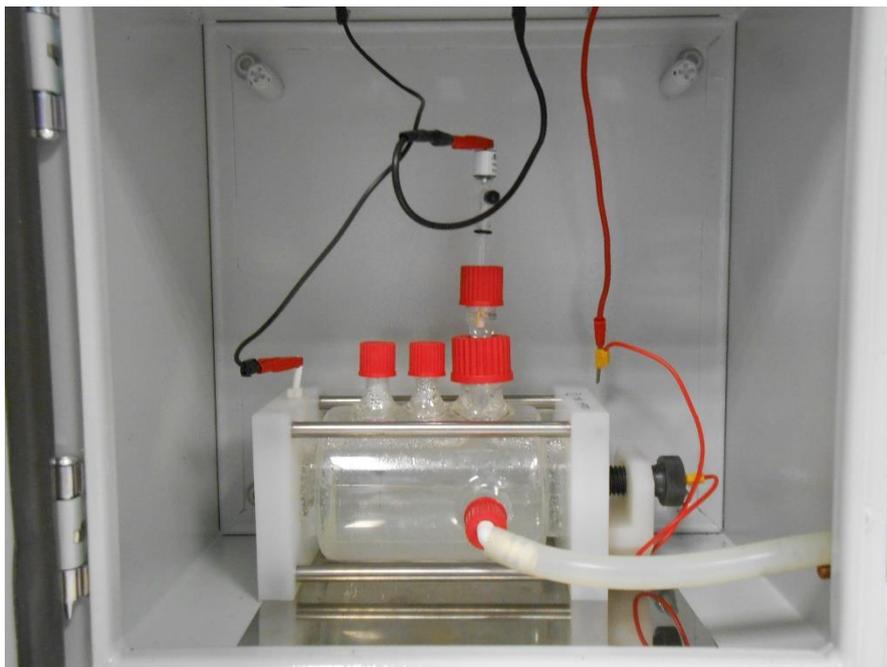


Figura 3.6.- Montaje para el estudio del comportamiento del recubrimiento ante la corrosión.

La secuencia de medidas realizada fue la siguiente:

- Potencial de circuito abierto (OCP): una vez la probeta en inmersión, se midió y registró el potencial de corrosión o de circuito abierto de la pieza frente al tiempo durante 30 minutos.
- Resistencia de polarización ( $R_p$ ): este parámetro se determinó mediante barridos potenciodinámicos ( $0.167 \text{ mV s}^{-1}$ ), variando el potencial entre  $E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$ . La  $R_p$  se obtuvo a partir de la pendiente de la gráfica  $E$  vs.  $i$ .
- Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS): mediante esta técnica se aplica al electrodo una perturbación sinusoidal de potencial y se compara con la respuesta sinusoidal en corriente del sistema (medidas de corriente alterna). Las medidas se realizaron en el  $E_{\text{corr}}$  y la  $V_{\text{ac}}$  se mantuvo en  $10 \text{ mV}$ . Para obtener el diagrama de impedancias a diferentes tiempos de inmersión se varió la frecuencia de la señal desde  $10^5$  a  $10^{-2} \text{ Hz}$ , registrando 7 puntos por década. El análisis y la modelización de los datos obtenidos mediante EIS se realizó mediante el *software* Zview (Scribner Associates).
- Curvas potenciodinámicas: se realizó un barrido de potenciales en ambas direcciones del OCP, determinando la dependencia de la densidad de corriente respecto al potencial (pendientes de Tafel  $b_a$  y  $b_c$ ):
  - Polarización anódica: se varió el potencial entre  $-0.015$  y  $0.6 \text{ V vs. OCP}$ , a una velocidad de barrido de  $0.167 \text{ mV s}^{-1}$ .
  - Polarización catódica: se varió el potencial entre  $+0.015$  y  $-1 \text{ V vs. OCP}$ , a una velocidad de barrido de  $0.167 \text{ mV s}^{-1}$ .

No se realizaron los barridos catódicos y anódicos consecutivamente debido a que se comprobó que la polarización catódica modificaba la respuesta anódica.

La densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) se calculó a partir de la ecuación de Stearn-Geary:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \cdot R_p \cdot (b_a + b_c)} \quad (3.6)$$

### 3.4.8. Dureza

La microdureza se midió mediante un microdurómetro Fischerscope HM2000 (Fischer), dotado de un nanoindentador de diamante de geometría piramidal con base cuadrada (indentador Vickers). Para obtener los valores de dureza Vickers se aplicó una carga de 20mN durante 20s en 10 puntos diferentes de cada recubrimiento y se hizo una media entre todas ellas. Las medidas se realizaron siguiendo la norma UNE-EN ISO 14577-1.

### 3.4.9. Tratamiento térmico

Se aplicó un tratamiento térmico a los recubrimientos Ni-P y Ni-P + 0.6 g·L<sup>-1</sup>. El tratamiento se realizó en un horno de caja modelo CWF 11/23 (Carbolite, Derbyshire, UK) en atmósfera controlada de argón. Las muestras fueron calentadas desde la temperatura ambiente hasta los 400°C utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez alcanzados los 400°C, se mantuvo esta temperatura durante una hora. El enfriamiento se realizó dentro del horno en atmósfera controlada hasta que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente.



Figura 3.7.- Horno CWF 11/23 utilizado para aplicar el tratamiento térmico.

## 4. RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los recubrimientos. La idea principal de este trabajo era buscar una alternativa eficaz para hacer frente a la prohibición del cromo duro y por ello se estudiaron, sobre una matriz de níquel electroless, los efectos provocados por diferentes concentraciones de partículas de nanodiamante. La expresión utilizada para definir la concentración de partículas fue la siguiente:

$$\text{Ni\_XgL\_n}$$

Donde:

-X, concentración utilizada  $\text{g} \cdot \text{L}_{\text{electrolito}}^{-1}$

-n, número de muestra, en caso de necesitar especificarlo

A partir de aquí se describen los resultados que se obtuvieron mediante los equipos mencionados en el procedimiento experimental. Estos resultados sirvieron para clasificar los recubrimientos obtenidos y poder definir si cumplieron con el objetivo de sustituir al cromo duro.

### 4.1. ESPESOR Y CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO

Como se ha mencionado en la introducción, los electrolitos utilizados para las deposiciones metálicas tienen un tiempo límite de vida. De esa manera, la reacción de deposición de níquel conlleva la producción de productos de deshecho (iones orto-fosfito) que envenenan el baño dando lugar, en última instancia, a la reacción súbita de reducción de níquel arruinando el electrolito. Debido a esto, el espesor fue el parámetro utilizado para controlar si el recubrimiento depositado estaba cumpliendo con las condiciones deseadas.

Tabla 4.1.- Evolución del espesor entre la primera y última muestra depositada.

	<b>Espesor / <math>\mu\text{m}</math></b>		<b>Espesor / <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>NiP_1</b>	6.68	<b>NiP_6</b>	5.875
<b>NiP_0.2gL_2</b>	7.1	<b>NiP_0.2gL_7</b>	6.71
<b>NiP_0.4gL_1</b>	6.84	<b>NiP_0.4gL_6</b>	5.5

Ya han sido estudiadas las consecuencias de trabajar bajo agitación y la disminución que puede llegar a producir por Zhu y cols. (2010). La agitación utilizada no fue muy elevada pero a pesar de ello, añadido a que se trabajó lejos de la temperatura óptima, el espesor no llegó a los  $10\mu\text{m}$  propuestos. En la Tabla 4.1 se puede ver la disminución de espesor que ocurrió entre las primeras y las últimas muestras, el cual no llegó a ser un valor demasiado significativo. Por otro lado el trabajar con nanopartículas no supuso ningún problema en el baño de níquel electroless, dado que a pesar de existir mayor riesgo de inestabilidad (Schlesinger, 2010), el baño mostró una gran consistencia.

El perfil del espesor se midió utilizando el otro equipo de fluorescencia rayos X. En él se pudo observar que la adición de partículas no afectó en la manera en la que se depositó el recubrimiento sobre el sustrato. En la Figura 4.1 se observa como los valores de espesor más altos se obtienen en el lado derecho del sustrato. Hay que mencionar que los valores de espesor se desviaron un poco de los mencionados anteriormente debido a que, en ocasiones y solo para validar el proceso, se utilizó otro equipo de fluorescencia rayos X, aún así la tendencia decreciente se mantuvo de manera proporcional.

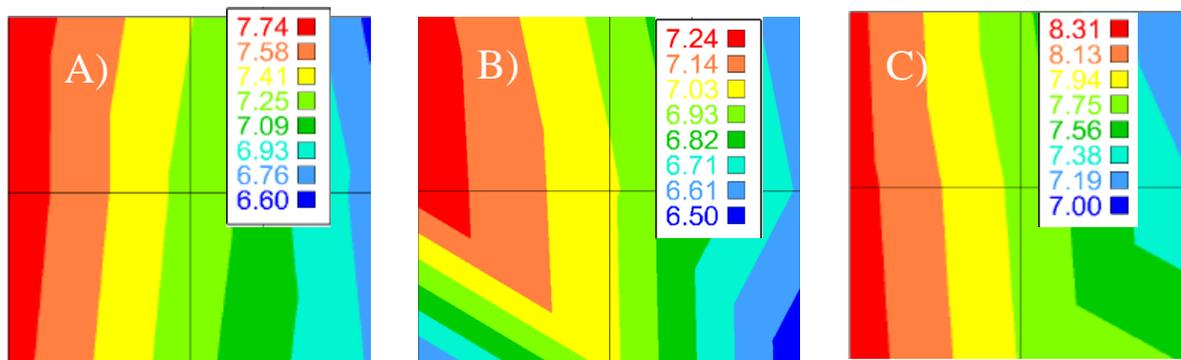


Figura 4.1.- Perfil del espesor en recubrimientos. a) NiP, b) NiP\_0.4gLy c) NiP\_0.6gLy.

Esto se debe a la agitación del imán, ya que el remolino provocado por este coge una orientación en la cual se ha concluido que favorece más o que facilita al menos la deposición preferentemente a ese lado. Esquemáticamente se puede observar en la Figura 4.2 el fenómeno observado.

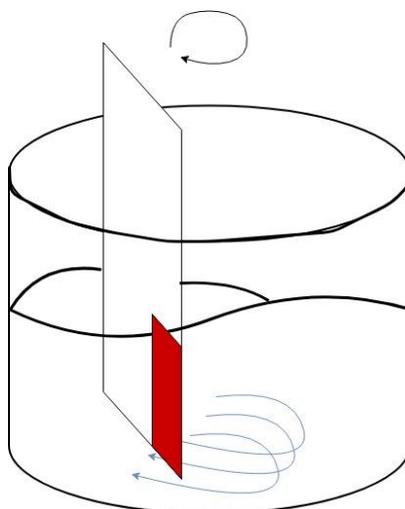


Figura 4.2.- Efecto de la agitación del imán sobre el perfil de espesor.

Los recubrimientos electroless permiten obtener recubrimientos muy homogéneos, a pesar de que la agitación afecta a esa homogeneidad, la diferencia es de apenas  $1\mu\text{m}$ , siendo una desviación aceptable para este tipo de recubrimientos.

Por otro lado, Alirezai y cols.(2004) observaron que la adición de partículas de alúmina al baño condiciona el contenido en fósforo en el recubrimiento. Las nanopartículas de diamante en cambio no han surtido ningún efecto sobre la concentración de fósforo como puede verse en la Tabla 4.2, por lo que las nanopartículas no inhiben ni favorecen las reacciones de deposición antes mencionadas.

Tabla 4.2.- Composición porcentual de cada recubrimiento.

	<b>%Ni</b>	<b>%P</b>
<b>NiP</b>	91.81	8.2 ±0.5
<b>NiP_0.2nD</b>	91.5	8.5 ±0.4
<b>NiP_0.4nD</b>	91.8	8.2 ±0.5
<b>NiP_0.6nD</b>	92	8 ±0.4

Se estudiaron también los perfiles del fósforo para poder así conocer el comportamiento de su deposición. También poder conocer si las partículas modifican la manera de depositarse de la aleación, pero el perfil del fósforo en diferentes recubrimientos era muy diferente, por lo que no se obtuvo ningún resultado sobre el perfil estudiado.

#### 4.2. RUGOSIDAD

Ya ha sido estudiado por Taheri y cols. (2001) y Lee, (2008) que la rugosidad en los procesos electroless son proporcionales a la rugosidad que viene dada ya en el sustrato antes de su revestimiento. La rugosidad del recubrimiento habitualmente suele ser un parámetro indeseado debido a que puede causar fricción, desgaste y fatiga en el propio recubrimiento, pudiendo reducir su tiempo de vida y empeorando las características. Por otro lado, el aumento de la rugosidad ofrece una mejora en la hidrofobia, la resistencia a la corrosión y en el atrapamiento de lubricantes en el recubrimiento (Sahoo y Das, 2011; Fayyad y cols., 2018).

Las partículas incorporadas tienden a modificar la rugosidad del recubrimiento, en el caso de las partículas duras aumentando el valor de la rugosidad de manera proporcional a la concentración de partículas introducidas. Esto ya ha sido observado por Alirezai y cols.(2004), Vojtêch (2008), Yu y cols.(2018) con aumentos de hasta 1-7 $\mu$ m mediante partículas de, grafeno SiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de un tamaño de 5-15 $\mu$ m. También constan que estudios a escalas menores también aprecian un cambio en la rugosidad pero con una dificultad mayor de ser apreciadas según se va reduciendo el tamaño de partícula (Waware y cols., 2018).

También ha sido estudiado por Lee (2008) que un pulido de menor grado sobre el sustrato provoca una deposición menos uniforme y aumenta el contenido en fósforo del recubrimiento, obteniendo un valor de rugosidad mayor y una resistencia a la corrosión mayor.

Los valores obtenidos en el presente trabajo para los diferentes recubrimientos se resumen en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3.- Valores de rugosidad respecto a las concentraciones de partícula.

	<b>Ra /<math>\mu</math>m</b>	<b>Rz /<math>\mu</math>m</b>
<b>NiP</b>	0.729 $\pm$ 0.02	3.61 $\pm$ 0.06
<b>NiP_0.2</b>	0.748 $\pm$ 0.03	4.05 $\pm$ 0.29
<b>NiP_0.4</b>	0.729 $\pm$ 0.04	4.03 $\pm$ 0.46
<b>NiP_0.6</b>	0.708 $\pm$ 0.33	3.63 $\pm$ 0.13

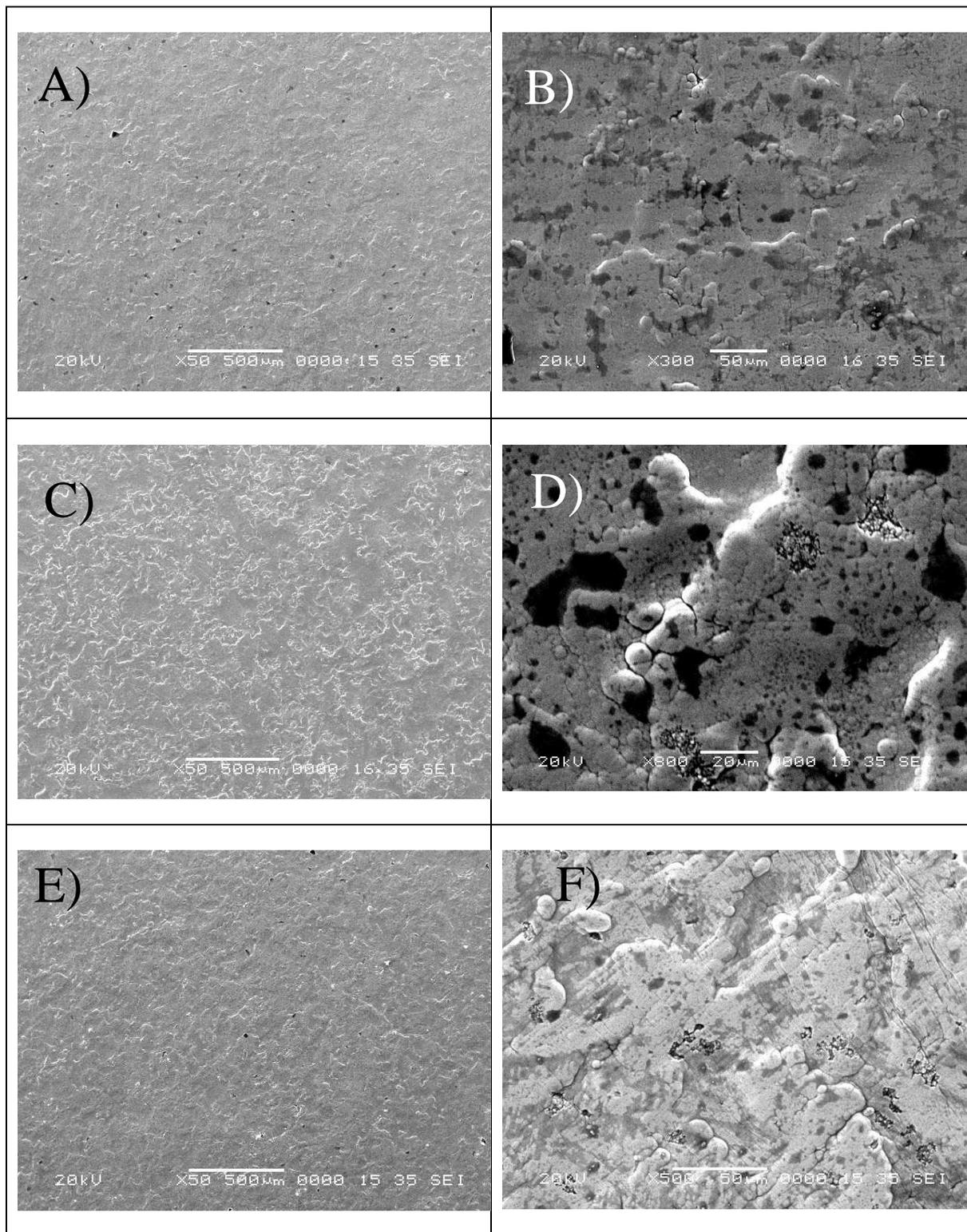
Como se puede observar, la rugosidad apenas cambia de una muestra a otra, por lo que podemos concluir que el efecto de las partículas, debido a su pequeño tamaño, no es apreciable. Suponiendo que la rugosidad el sustrato es el mismo para todos los ensayos, podríamos decir que se ha obtenido una rugosidad proporcional en el recubrimiento, tal y como se ha explicado al inicio de este capítulo.

### 4.3. MORFOLOGÍA

La caracterización microestructural de los recubrimientos es importante dado que ayuda a entender su comportamiento macroestructural. Debido a esto, los cambios que se apreciaron a escala microscópica se relacionaron con los cambios percibidos en otros capítulos del presente trabajo. Respecto a la morfología del depósito de níquel químico en ausencia de partículas, se puede observar una morfología globular característica de los depósitos de níquel químico (Hu y cols., 2016).

La adición de partículas generalmente provoca un cambio en la rugosidad como se ha mencionado en el anterior apartado, provocando así un cambio en la morfología superficial, viendo así la estrecha relación que mantienen ambas características (Deng y cols., 1993). Con las nanopartículas de diamante en cambio, no se observó ningún cambio en la rugosidad del recubrimiento pero si que se obseraron cambios en la morfología.

Lo primero fue la aparición de porosidad y/o defectos como se observa en la Figura 4.3 d) y f), provocadas presumiblemente por la presencia de las partículas en la suspensión. En ellas surgió la sospecha de que fueran zonas donde se había dado un amontonamiento de partículas, esto no coincidía con ninguna fuente bibliográfica relacionada con níquel electroless con partículas por lo que lo concluimos como una característica única de las partículas de nanodiamante. Se puede observar que la topografía de los recubrimientos se mantiene independientemente de la concentración de partículas, excepto para concentraciones de nanodiamante de 0,6 gL<sup>-1</sup>. En estas últimas, se observa un cambio en el crecimiento del recubrimiento donde se pone más de manifiesto el crecimiento globular, con un grano más diferenciado y de forma más esférica. No obstante, esta característica no afecta a los valores de rugosidad que se mantuvieron constantes en todas las condiciones estudiadas.



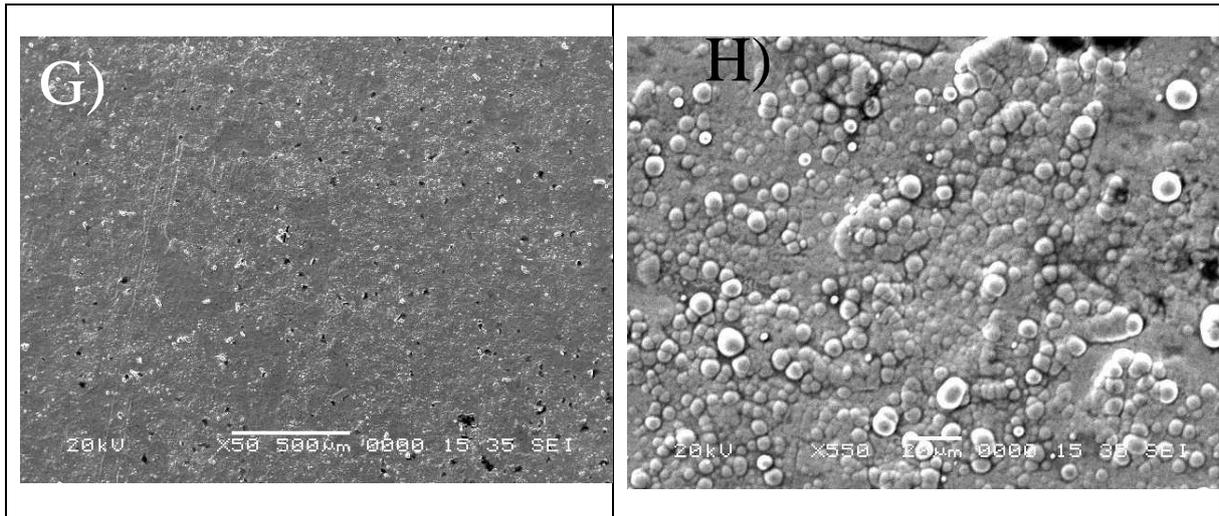


Figura 4.3.- Morfología superficial del recubrimiento a)NiP\_x50, b)NiP\_x300, c)NiP\_0.2gL\_x50, d)NiP\_0.2gL\_x800, e)NiP\_0.4gL\_x50, f)NiP\_0.4gL\_x500, g)NiP\_0.6gL\_x50, h)NiP\_0.6gL\_x550.

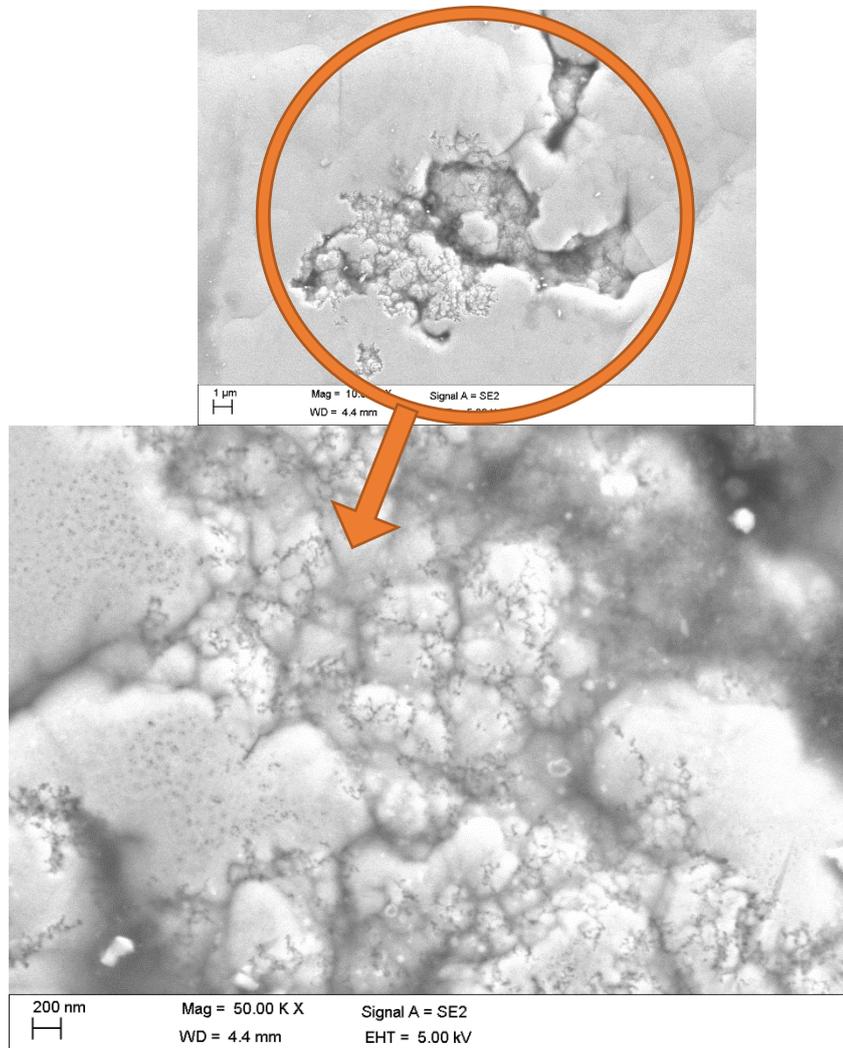


Figura 4.4.- Zona porosa formada a causa de la deposición de partículas de nanodiamante. La pieza estudiada es NiP\_0.4gL con aumentos de \_x10000 y \_x50000.

La deposición de las nanopartículas se estudió mediante el FESEM, debido a que ofrece la ventaja de dar tanto la información sobre la morfología de las partículas como el efecto en la morfología de su alrededor (Saeedi Heydari y cols., 2018; Waware y cols., 2018). Además, permite conocer el comportamiento que tienen las partículas a la hora de depositarse (Matsubara y cols., 2007).

Los recubrimientos con defectos permitieron la observación directa de la matriz metálica, de forma análoga a un corte en sección. De esta forma, se pudieron observar acumulaciones de sólidos sobre la matriz metálica que sea socian con la co-deposición de las partículas de nanodiamante, tanto por el tamaño de las misma como por su dispersión dentro de la matriz metálica. En el recubrimiento NiP\_0.6gL en cambio, fue notoria la ausencia de las zonas porosas mencionadas para las concentraciones anteriores de partículas, por lo que no pudo comprobarse este fenómeno en este rango de concentración.

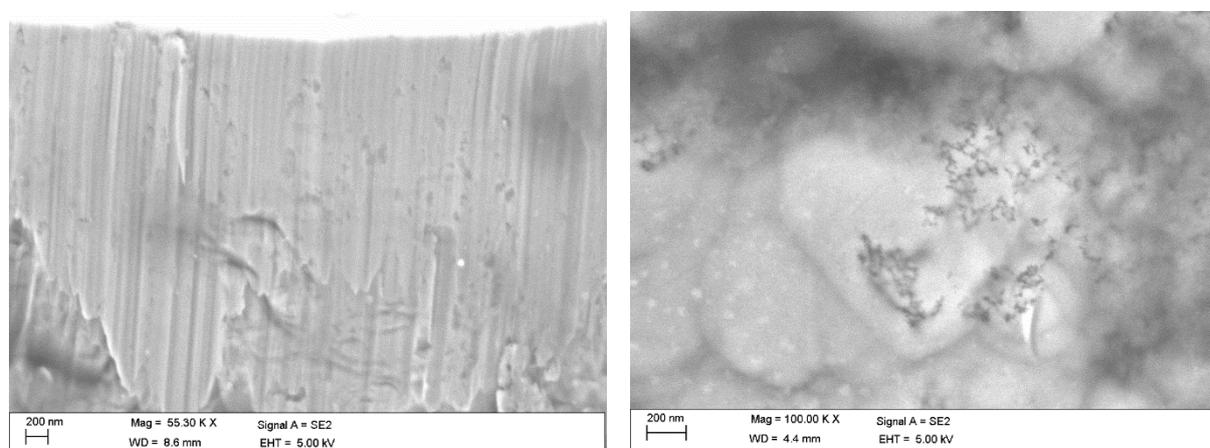


Figura 4.5.- Morfología estudiada mediante el FE-SEM en a) sección y b) superficie.

Debido a la pequeña escala a la que se tuvo que hacer frente, el uso de un microscopio de aún mayor precisión pudo haber mostrado las partículas. A pesar de no lograr ver las partículas con seguridad, las demás características nos hicieron concluir que efectivamente si logramos depositar partículas en el recubrimiento.

Además de este, existen otros métodos para determinar la cantidad de nanopartículas de diamante depositadas, como utilizar un análisis gravimétrico tras disolver el recubrimiento en ácido nítrico (Matsubara y cols., 2007; Zhu y cols., 2010), en el presente trabajo se ha aprovechado la capacidad de magnificación que ofrece el FE-SEM para observar su presencia en el recubrimiento.

#### 4.5. DIFRACCIÓN

La estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos se analizó mediante difracción de rayos X. Concretamente, se empleó una configuración Bragg-Brentano empleando la radiación  $K\alpha$  del cobre. La Figura 4.6 muestra los Difractogramas obtenidos en las diferentes condiciones estudiadas.

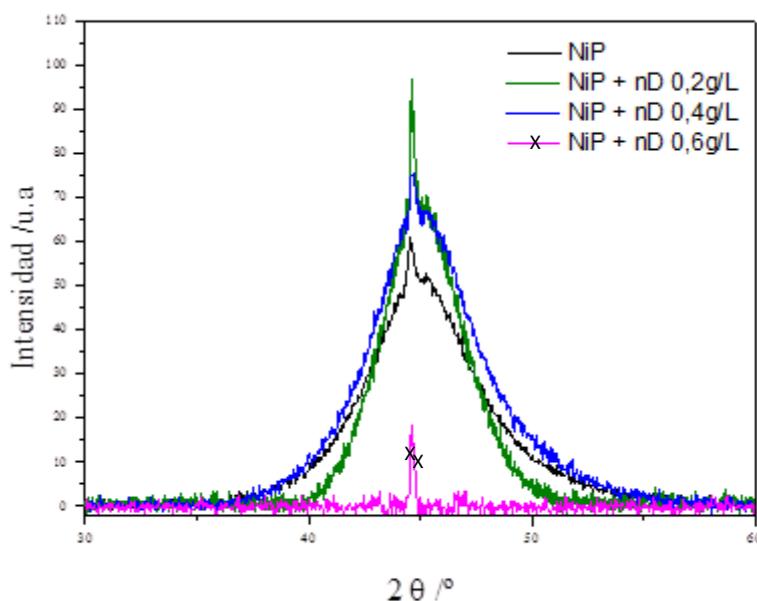


Figura 4.6.- Difractogramas obtenidos para las muestras depositadas con diferente concentración de nano-diamantes

Los depósitos obtenidos presentaron un contenido promedio de fósforo en capa en torno al 8% en peso. La estructura cristalina, al igual que otras propiedades de los recubrimientos, está directamente modulada por el contenido en fósforo. En este sentido, se puede observar que los depósitos obtenidos son de naturaleza amorfa, como denota la presencia de un pico de gran anchura alrededor de 42 grados, con pequeñas contribuciones micro-cristalinas de la matriz de níquel, de acuerdo a lo que cabe esperar para recubrimientos con contenido en fósforo similar (Baskaran y cols., 2006; Masoumi y cols., 2012). Así mismo, puede observarse la contribución del sustrato a ángulos mayores en los que se observan picos estrechos y bien definidos. Este tipo de recubrimientos pueden considerarse como soluciones super-saturadas de fósforo en una matriz micro-cristalina de níquel en forma meta-estable llegando, en el equilibrio, a estar formado por níquel y fosfuros de níquel (Lambert y Duquette, 1989; Yao y cols., 2011). Alcanzar el estado de equilibrio requiere aportar energía al sistema para promover el cambio de estado. De esta forma, el tratamiento térmico realizado a los recubrimientos obtenidos aporta la suficiente energía para promover el cambio de fase y favorecer la cristalización de las diferentes fases.

Así, en la Figura 4.7 se puede observar el difractograma obtenido para los recubrimientos de níquel químico tras el tratamiento térmico realizado. Así, se puede observar claramente la cristalización de la matriz metálica de níquel con simetría cúbica de acuerdo a la indexación realizada con los datos obtenidos del ICDD (international data for diffraction data) según la

PDF 03-065-2865. Así mismo, se observa la precipitación de la fase  $\text{Ni}_3\text{P}$ , de acuerdo a PDF 01-074-1384, con simetría tetragonal.

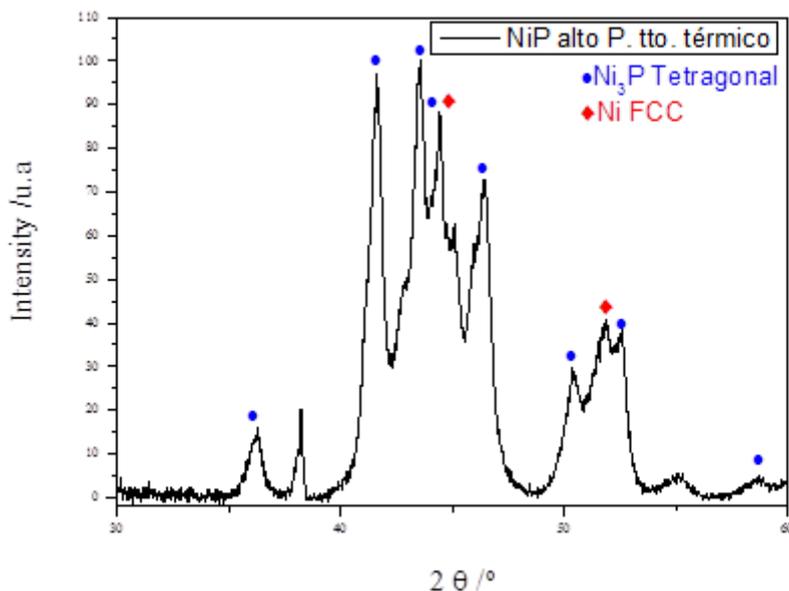


Figura 4.7.- Depósito de NiP tratado térmicamente.

Durante el tratamiento térmico, se produce la cristalización del níquel hasta que la matriz se enriquece suficientemente en fósforo dando lugar a la precipitación de la fase mayoritaria de fosfuro de níquel, tal como muestra la Figura 4.7. Las fases obtenidas son las que corresponde esperar de acuerdo al diagrama de fases del sistema Ni-P, mostrado en 4.8. De acuerdo a la composición promedio de los recubrimientos obtenidos, así como a la temperatura del tratamiento térmico, únicamente pueden coexistir las fases detectadas durante los experimentos realizados de difracción de rayos X.

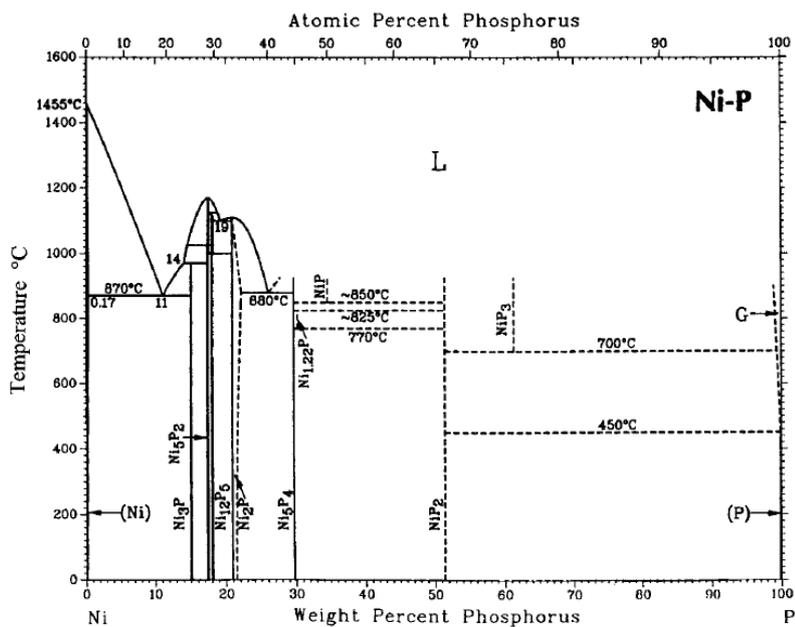


Figura 4.8.- Diagrama de fases para el sistema Ni-P (Keong y Sha, 2002)

En los difractogramas analizados no ha sido posible detectar la señal correspondiente a las partículas de nano-diamante ni antes ni después del tratamiento térmico. Previamente al tratamiento térmico la anchura del pico de difracción correspondiente al níquel se superpone al pico teórico asociado a los nano-diamantes. Diferentes autores en bibliografía asignan picos de difracción a las nano-partículas de diamante tras el tratamiento (Ashassi-Sorkhabi y Es'haghi, 2013). No obstante, dado que los picos asociados a los nano-diamantes aparecen a ángulos similares a las fases cristalinas de níquel y fosforo de níquel no es posible determinar inequívocamente su presencia. Debe tenerse en cuenta que el porcentaje habitual de incorporación de este tipo de nano partículas es inferior al 1% por lo que su detección mediante XRD se sitúa en límite de detección de la técnica.

#### 4.6. DUREZA

La dureza es una propiedad del material de gran importancia dado que ofrece seguridad y funcionalidad en sus posibles aplicaciones, convirtiéndose a día de hoy en una característica muy demandada en el ámbito industrial. El níquel electroless está actualmente catalogada como un recubrimiento duro, pero a pesar de ello no logra alcanzar al cromo duro en este marco (Brooman, 2004). Más teniendo en cuenta que el níquel electroless utilizado es de alto contenido en fósforo, el cual es el que menor valor de dureza obtiene, debido probablemente a que tiene menos tensiones residuales y su estructura amorfa (Tulsi, 1986).

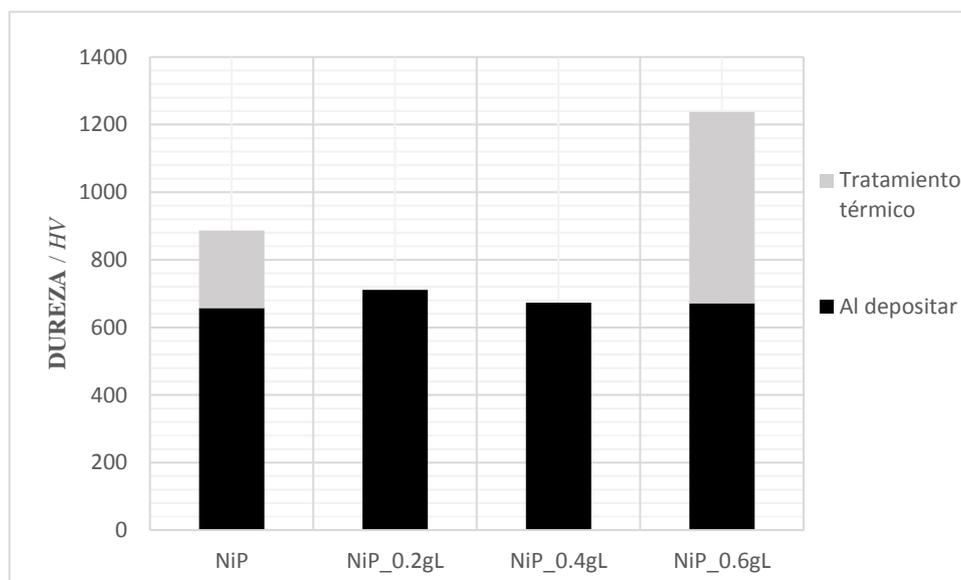


Figura 4.9.- Incremento de dureza en base a la aplicación del tratamiento térmico.

Dentro de los recubrimientos níquel electroless de alto contenido en fósforo, los recubrimientos obtenidos mediante este baño obtuvieron una dureza alta. Estos resultados superan los encontrados por diferentes autores (Keong y cols., 2003; Alirezai y cols., 2007). Ya se ha estudiado que el tamaño de partículas de diamante, a escala micrométrica, afecta considerablemente en la dureza obtenida mediante su adición (Wang y cols., 2018). En el presente trabajo en cambio, no se ha observado un efecto significativo de la codeposición de nanopartículas sobre el valor de dureza. Este resultado coincide con el expuesto por Zhu y cols.(2010) para bajas concentraciones de nanodiamantes.

Una técnica muy extendida a día de hoy para obtener mejores valores de es la aplicación de un tratamiento térmico, como se ha mencionado anteriormente. El tratamiento térmico fue aplicado a las muestras sin partículas y la concentración más alta de partículas. Consecuentemente

provocó un aumento significativo en el valor de la dureza, esto se debe a la cristalización del níquel y la formación de  $\text{Ni}_3\text{P}$  por medio de la reacción que ocurre entre el níquel y el fósforo a mayores temperaturas de  $200^\circ\text{C}$ , tal como puede observarse en el capítulo dedicado a la estructura cristalina de los recubrimientos.

El comportamiento de la dureza ante el tratamiento térmico ofrece dos picos en la dureza, por lo que el proceso de cristalización partiendo de morfología amorfa consta de dos fases, tal y como viene descrito en otros documentos (Taheri, 2002). La primera fase, formada cerca de los  $350^\circ\text{C}$  pertenece a los cristales del níquel de sistema FCC, mientras que la segunda fase formada cerca de los  $400^\circ\text{C}$  pertenece a la formación de  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Por ello, los  $400^\circ\text{C}$  se presenta como la temperatura óptima si la intención es buscar una gran dureza mediante un recubrimiento níquel fósforo. El tratamiento térmico a temperaturas superiores causa el engrosamiento de los precipitados  $\text{Ni}_3\text{P}$ , por lo que provoca un deterioro en las propiedades del recubrimiento, tanto la dureza como la resistencia al desgaste sufren entonces una disminución de su valor tras el tratamiento (Kundu y cols., 2014).

Tabla 4.4.- Valores de la dureza en recubrimientos

<b>Dureza /HV</b>		
	<b>Sin TT</b>	<b>Con TT</b>
<b>NiP</b>	657±32	887±77
<b>NiP_0.2gL</b>	711.4±35	
<b>NiP_0.4gL</b>	672.9±23	
<b>NiP_0.6gL</b>	671.4±24	1237.2±92

Los efectos que produce el tratamiento térmico sobre diferentes composites formado mediante el níquel fósforo con partículas duras como el SiC o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han sido estudiados, demostrando que la adición de estos puede empeorar el comportamiento de la matriz ante el tratamiento, perjudicando el valor de dureza. Las partículas a microescala de diamante en cambio, actúan de barrera ante la deformación plástica de la matriz níquel fósforo a causa del tratamiento térmico, obteniendo aún más dureza como resultado (Wang y cols., 2018). El comportamiento de un composite similar al estudiado en el presente trabajo ha sido estudiado previamente (Karaguiozova y cols., 2017), donde una concentración mayor de nanopartículas, mayor a la utilizada en este trabajo, logra igualar las propiedades de los recubrimientos con partículas micrométricas. Como puede observarse en la Tabla 4.4, una concentración de  $0.6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  mejoró de la misma manera la dureza del recubrimiento, obteniendo un valor de dureza de 1237.2HV, muy superior a los 887HV obtenidos sin partículas y aún más del recubrimiento sin tratamiento térmico.

## 4.7. COMPORTAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

Se utilizaron técnicas electroquímicas de corriente continua y de corriente alterna para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos obtenidos.

### 4.7.1. Técnicas de corriente continua

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de los parámetros electroquímicos de corrosión obtenidos para los recubrimientos de cromo y níquel ( $E_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ ,  $b_a$ ,  $b_c$ ,  $i_{\text{corr}}$ ). Como se puede observar, los valores de potencial de circuito abierto de los recubrimientos de Ni-P ( $\sim -440 \pm 25$  mV vs.  $E_{\text{SCE}}$ ) fueron superiores a los presentados por los recubrimientos de cromo duro ( $\sim$

610±8 mV vs.  $E_{SCE}$ ). Además, se observó un aumento del potencial hacia valores más nobles cuando se incorporaron las nanopartículas de diamante al baño, alcanzándose valores de potencial de  $-335\pm 10$  mV vs.  $E_{SCE}$  que variaron ligeramente en función de la concentración de nanopartículas en el baño. Estos valores fueron contrastados con los reportados por otros autores para composites de Ni-P/nanodiamante en medios con cloruros (Mazaheri y Allahkaram, 2012). La dispersión de las nanopartículas de diamante en el recubrimiento de Ni-P provocó la formación de microceldas de corrosión en las que los nanodiamantes actuaban como cátodos y el níquel como ánodo. Teniendo en cuenta que el potencial de las nanopartículas de diamante es más positivo que el del Ni-P, su incorporación en la matriz metálica provocó un aumento del potencial de corrosión hacia valores más positivos (Ashassi-Sorkhabi y Es'haghi, 2013), lo que indicó una menor actividad química de los composites de NiP/nanodiamante, es decir, una mayor estabilidad en ambientes salinos (Xu y cols., 2005).

Por otro lado, los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos en los recubrimientos ensayados indicaban valores de  $R_p$  para las superficies de Ni-P/nanodiamante ( $18.6\pm 5$  kohm  $cm^2$ ) un orden de magnitud superior al ofrecido por los depósitos de cromo ( $7.1\pm 1.1$  kohm  $cm^2$ ) y Ni-P ( $4.9\pm 1.5$  kohm  $cm^2$ ), lo que resultó un mejor comportamiento frente a la corrosión para los depósitos composite.

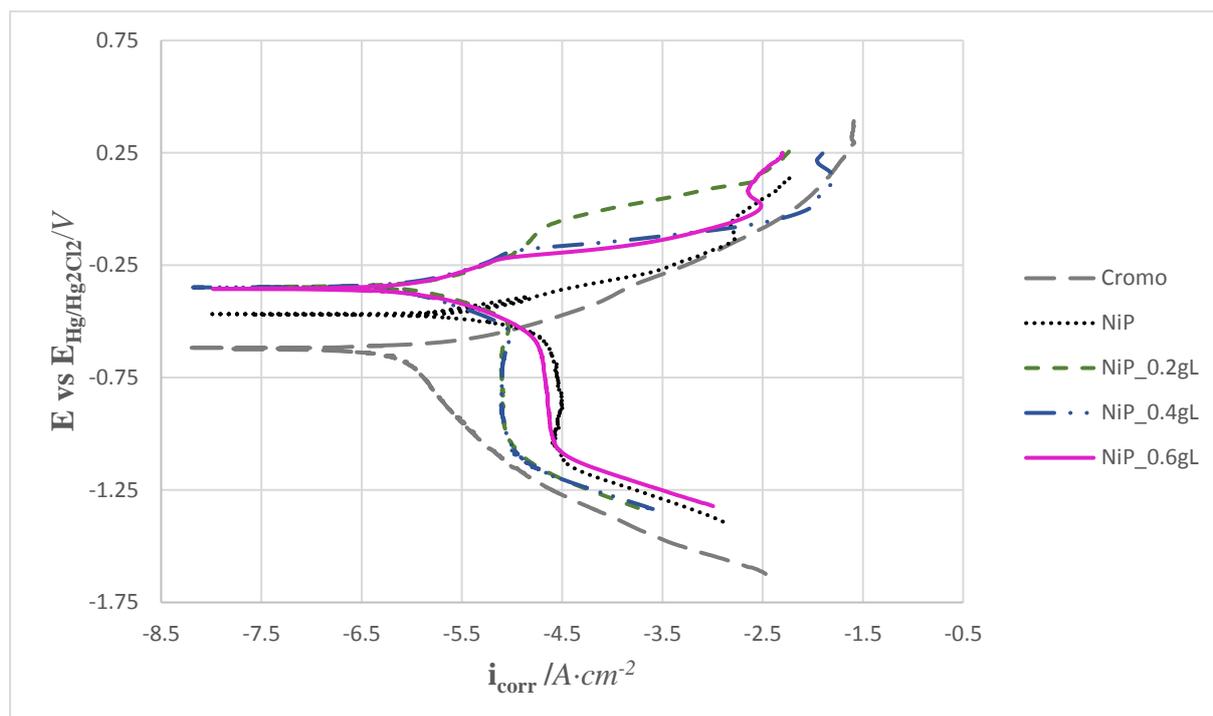


Figura 4.10.- Curvas potenciodinámicas obtenidas para los recubrimientos (---) Cromo, (· · ·) Ni-P, (- · -) Ni-P + nD 0.2 g L<sup>-1</sup>, (- · · -) Ni-P + nD 0.4 g L<sup>-1</sup> y (---) Ni-P + nD 0.6 g L<sup>-1</sup>

En la Figura 4.10 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para los diferentes recubrimientos estudiados en un medio aireado de NaCl 5% en peso. En el caso del cromo, la rama anódica de la curva presentó un incremento monótono de la densidad de corriente con el potencial y mostró una región de Tafel con una pendiente de  $\sim 156$  mV  $dec^{-1}$ . Este tipo de curva se corresponde con un mecanismo de corrosión generalizada, probablemente relacionado con la disolución metálica. En el caso de los recubrimientos de Ni-P y Ni-

P/nanodiamante, se observó una forma diferente en las curvas anódicas, lo que indicó un comportamiento diferente de estos recubrimientos en la disolución de ensayo. En estas curvas se pudieron diferenciar dos regiones:

- Primera región en la que la corriente se mantiene estable, lo que indicó un efecto pseudo-pasivo que bloquea inicialmente la disolución del recubrimiento. Esta región, debida a la formación de una película delgada de óxido sobre la superficie que inhibe la reacción de disolución, concluye en el potencial de ruptura ( $E_r$ ) de la pasividad, al producirse un incremento brusco de la corriente debido a un proceso de picado o *pitting*.
- Segunda región que comienza en el potencial de ruptura ( $E_r$ ) y donde un pequeño aumento de potencial origina un incremento brusco de la corriente relacionado con la ruptura local de la capa de óxido protectora y la formación de picaduras activas en la superficie.(Frankel, 2003)

El origen de la pasivación del Ni-P pudo deberse a la disolución preferencial del níquel en el medio corrosivo, lo que dio lugar a un enriquecimiento de la superficie en fósforo (Crobu y cols., 2008). Esta superficie rica en fósforo reacciona con el agua para formar una capa de aniones de hipofosfito adsorbidos que bloquea el acceso del medio a la superficie metálica, previniendo así la hidratación del níquel, lo que puede considerarse como el primer paso para formar una capa pasiva de este metal.(Ashassi-Sorkhabi y Es'haghi, 2013; Mazaheri y Allahkaram, 2012)

Los cloruros pueden promover la ruptura de la capa pasiva ya que su adsorción en la superficie de níquel puede provocar la formación de capas pasivas no homogéneas(Moll y cols., 1985). La región pasiva estuvo mucho más marcada en el caso de los recubrimientos composite respecto al recubrimiento de Ni-P. Su pendiente  $b_a$  ( $\sim 135 \text{ mV dec}^{-1}$ ) fue superior que la del Ni-P ( $\sim 77 \text{ mV dec}^{-1}$ ) y además la región pasiva fue más amplia y presentó una menor densidad de corriente. Estas diferencias pudieron explicarse porque la incorporación de las nanopartículas de diamante pudo acelerar el proceso de pasivación del níquel.(Xu y cols., 2005).

En el caso de la rama catódica, se observó un *plateau* de corriente en las curvas correspondientes a los recubrimientos de Ni-P y Ni-P/nanodiamante. Teniendo en cuenta que los experimentos se realizaron en una disolución con cloruros a un pH cercano al neutro, esta densidad de corriente límite podría asociarse a la reacción de reducción de oxígeno (ORR). A potenciales más negativos se aprecia la reacción de evolución de hidrógeno (HER), relacionada con la descarga del agua y caracterizada por una nueva pendiente en la curva de polarización catódica.

La densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) estimada mediante la ecuación de Stern-Geary y que está directamente relacionada con la cinética de deterioro de un material, presentó un valor de  $7.4 \mu\text{A cm}^{-2}$  para los recubrimientos de cromo y  $6.4 \mu\text{A cm}^{-2}$  para los depósitos de Ni-P, mientras que se observó una ligera disminución de este parámetro con la incorporación de las nanopartículas de diamante en el Ni-P Tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Parámetros de corrosión estimados para los recubrimientos ensayados en NaCl 5% en peso. Los datos están expresados como media  $\pm$  desviación estándar (n=6-10)

	$- E_{\text{corr}}$ vs. $E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2}$ / mV	$R_p$ / $k\Omega \text{ cm}^2$	$b_a$ / mV $\text{dec}^{-1}$	$- b_c$ / mV $\text{dec}^{-1}$	$i_{\text{corr}}$ / $\mu\text{A}$ $\text{cm}^{-2}$
<b>Cromo</b>	615 $\pm$ 8	7.1 $\pm$ 1.1	155.7 $\pm$ 23	533,12 $\pm$ 110	7,4
<b>Ni-P</b>	440 $\pm$ 25	4.9 $\pm$ 1.5	77.2 $\pm$ 6	1202 $\pm$ 14	6.42
<b>Ni-P_0.2gL</b>	338 $\pm$ 6	18.6 $\pm$ 5	137.8 $\pm$ 26	8937 $\pm$ 233	3,17
<b>Ni-P_0.4gL</b>	333 $\pm$ 8	18.5 $\pm$ 1.5	139.1 $\pm$ 2	9114 $\pm$ 512	3,21
<b>Ni-P_0.6gL</b>	336 $\pm$ 19	19.2 $\pm$ 4.8	133.6 $\pm$ 17	3830 $\pm$ 212	2,92

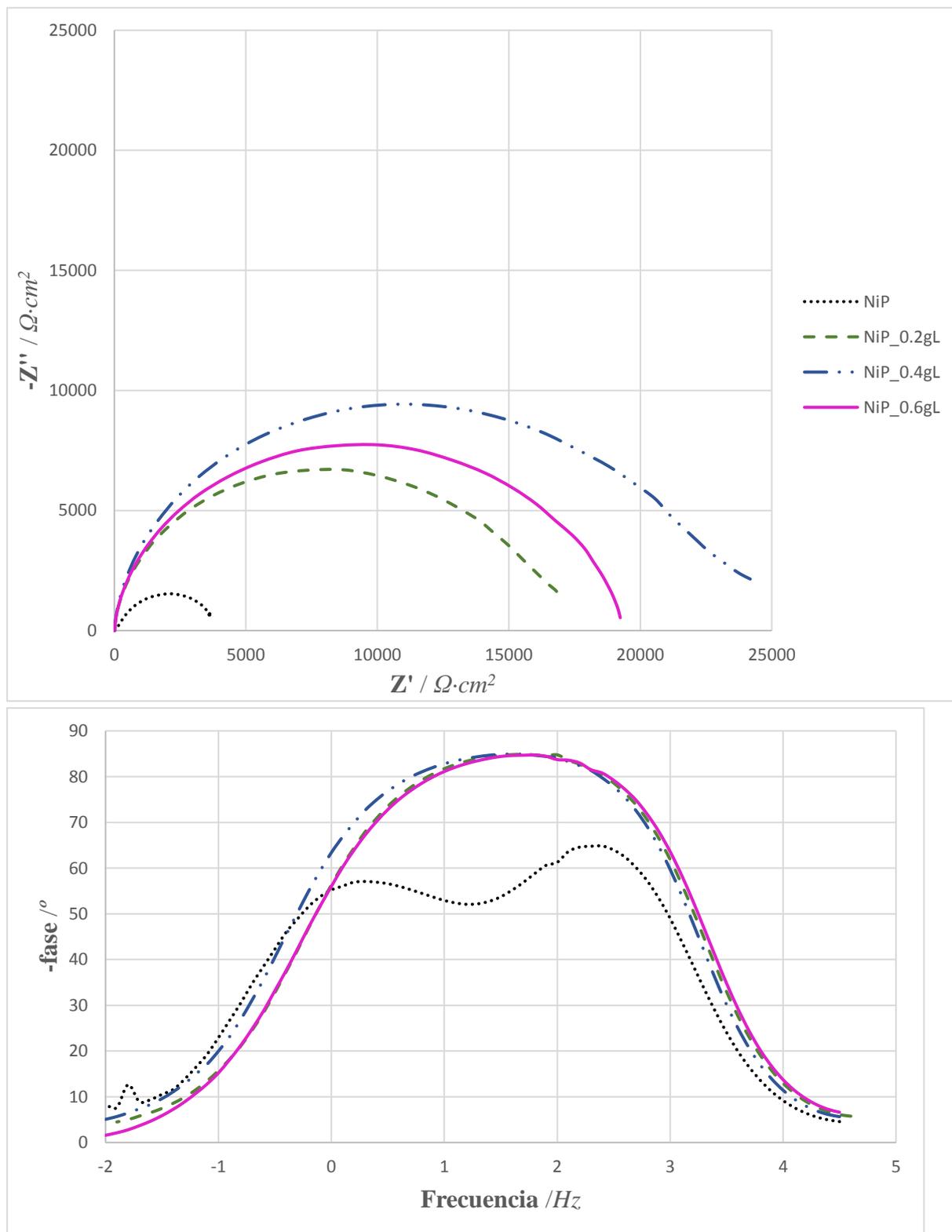
El superior comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de Ni-P/nanodiamante podría explicarse por una reducción del tamaño de los defectos presentes en los recubrimientos composite como resultado de la incorporación de las nanopartículas de diamante. Generalmente, los defectos y poros de los recubrimientos suelen ser de tamaño submicrométrico por lo que las partículas con un tamaño nanométrico pueden acceder fácilmente a los mismos. Las nanopartículas de diamante actúan como barreras físicas inertes contra el inicio y desarrollo de defectos, mejorando la resistencia frente a la corrosión de los recubrimientos de Ni-P. Además, la codeposición de los nanodiamantes puede prevenir el crecimiento de picaduras y acelerar el proceso de pasivación del níquel, lo que conduce a una mejora en la resistencia frente a la corrosión de los recubrimientos composite (Ashassi-Sorkhabi y Es'haghi, 2013). No se han observado diferencias significativas en los parámetros de corrosión entre los recubrimientos composite obtenidos a partir de baños con las diferentes concentraciones de nanodiamantes estudiadas.

#### 4.7.2. Técnicas de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica

Con objeto de obtener una visión completa de los fenómenos que tienen lugar en el proceso de corrosión de los recubrimientos de Ni-P y Ni-P/nanodiamante estudiados, se ha utilizado el método de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para hacer medidas en el potencial de circuito abierto.

En la Figura 4.11 se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode de los recubrimientos analizados. En el caso del Ni-P, se pueden diferenciar dos constantes de tiempo. La primera constante, a altas frecuencias, se puede relacionar con el comportamiento de la intercara electrolito/recubrimiento, mientras que la segunda constante de tiempo, a bajas frecuencias, corresponde a la intercara electrolito/sustrato. Únicamente se observa una constante de tiempo en los recubrimientos de Ni-P/nanodiamante y además el semicírculo en el diagrama de Nyquist

tiene un diámetro mayor, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión en comparación con los depósitos de Ni-P. Este comportamiento sugiere que las partículas de nanodiamante han sido capaces de bloquear los posibles poros y defectos presentes en el recubrimiento de Ni-P, frenando así el proceso de corrosión. Estas observaciones coinciden con las conclusiones extraídas del estudio realizado mediante las curvas de polarización y confirmaron que los recubrimientos composite presentaban una mayor resistencia frente a la corrosión que los recubrimientos de Ni-P.



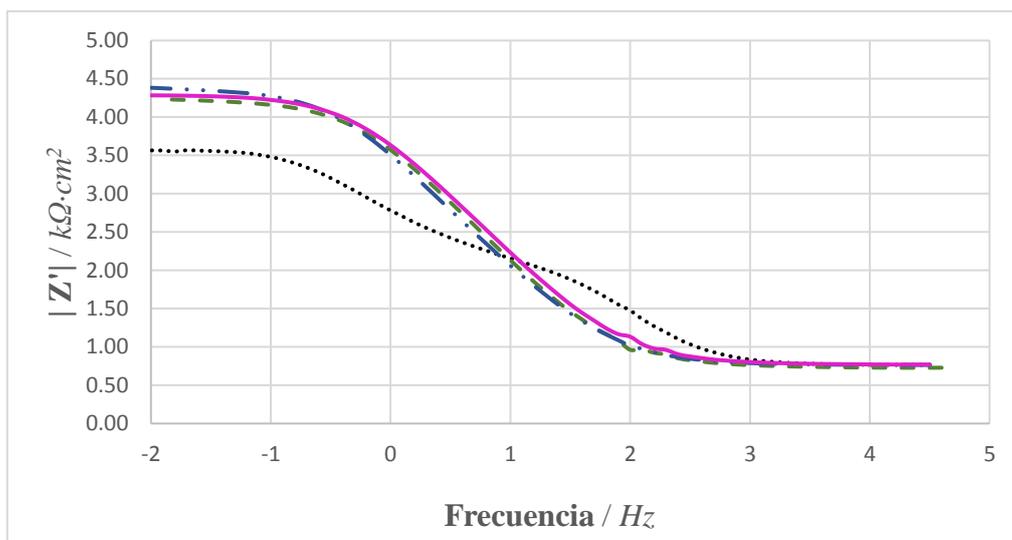


Figura 4.11.- Diagramas de (*primero*) Nyquist y de (*segundo,tercero*) Bode de los recubrimientos de Ni-P y Ni-P/nanodiamante estudiados

#### 4.7.3. Efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento frente a la corrosión

El tratamiento térmico aplicado para conseguir unas mejores propiedades mecánicas de los recubrimientos de Ni-P y Ni-P/nanodiamante puede tener un efecto en su comportamiento frente a la corrosión, por lo que se llevó a cabo un estudio electroquímico en las mismas condiciones que las explicadas anteriormente sobre las probetas tratadas.

En la Figura 4.12 se muestran las curvas de polarización obtenidas para estos recubrimientos y los parámetros de corrosión se recogen en la Tabla 4.7. En ambos casos, se produjo un cambio del potencial de circuito abierto a potenciales más nobles, lo que puede deberse a la formación de una capa de óxido superficial durante el tratamiento térmico. Se observa una disminución de la resistencia a la polarización y un aumento de la densidad de corriente de corrosión con el tratamiento térmico para los dos tipos de recubrimiento. El cambio de estructura provocado por el tratamiento térmico aplicado puede explicar el cambio observado en el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de Ni-P y Ni-P/nanodiamante estudiados. Los depósitos cristalinos son susceptibles a la corrosión intergranular, disminuyendo la capacidad de barrera de estos recubrimientos frente al ataque por corrosión. Además, la recristalización que tiene lugar con el tratamiento térmico puede provocar cambios de volumen que pueden dar lugar a la formación de microgrietas que conducen a un aumento de la porosidad de los recubrimientos, haciéndolos más susceptibles frente a la corrosión (Parkinson, 1997). A pesar de que el tratamiento térmico provoca una disminución de las propiedades protectoras de los recubrimientos composite Ni-P/nanodiamante, estos muestran una resistencia frente a la polarización y una densidad de corriente de corrosión superiores al Ni-P y comparables al cromo duro.

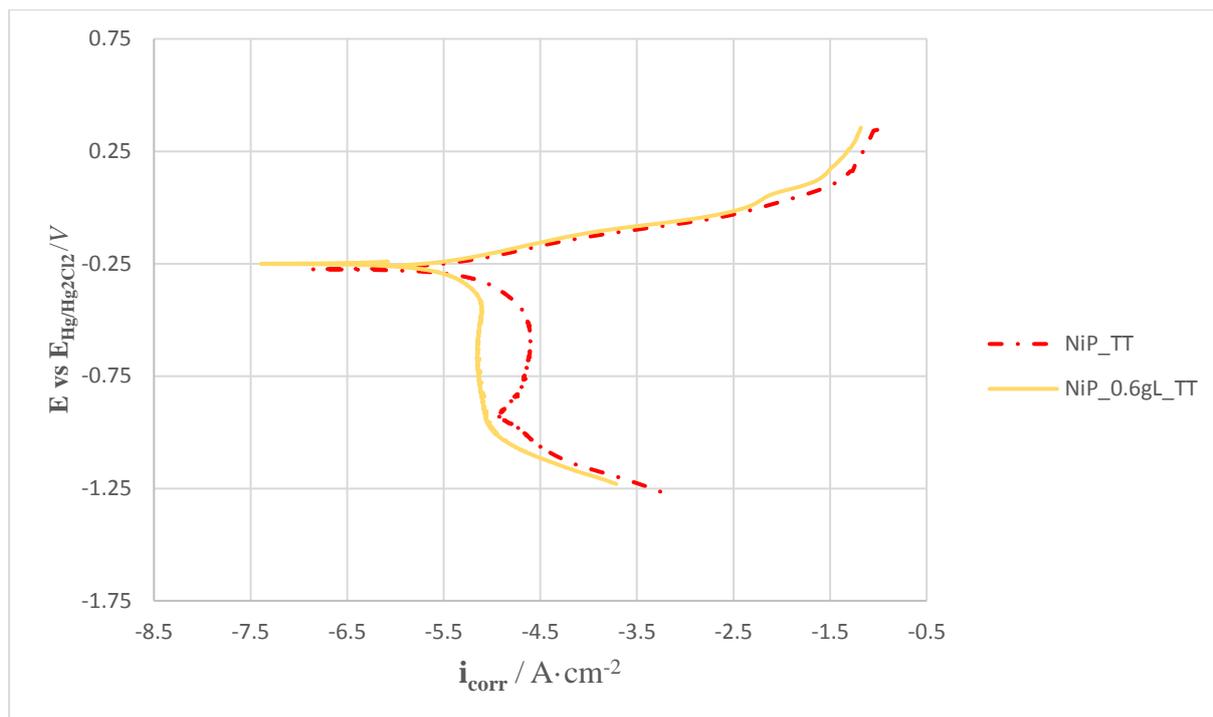


Figura 4.12 Curvas potenciodinámicas obtenidas para los recubrimientos (---) Ni-P y (----) Ni-P + nD 0.6 g L<sup>-1</sup> tras la aplicación de un tratamiento térmico a 400°C, 1h

Tabla 4.7.- Parámetros de corrosión estimados para los recubrimientos ensayados en NaCl 5% en peso. Los datos están expresados como media ± desviación estándar (n=6-10)

	<b>- E<sub>corr</sub> vs. ESCE/ mV</b>	<b>R<sub>p</sub> / kΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>b<sub>a</sub> / mV dec<sup>-1</sup></b>	<b>- b<sub>c</sub> / mV dec<sup>-1</sup></b>	<b>i<sub>corr</sub> / μA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Ni-P_TT</b>	268±22	3.4±2.1	92.6±12	1720±21	12.3
<b>Ni-P_0.6 gL_TT</b>	237±11	7.8±0.5	93.1±9	2914±48	5.03

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 5.1. RESUMEN

Para englobar todo lo estudiado en este trabajo, las limitaciones legales impuestas sobre el cromo duro a lo largo de los últimos años ha forzado la búsqueda de nuevas alternativas industriales capaces de cumplir con las características ofrecidas por el cromo. Es en este punto donde el níquel electroless de alto contenido en fósforo, debido principalmente a su gran resistencia a la corrosión, se presenta como una gran alternativa donde poder adicionar partículas que puedan complementar las carencias que tiene esta matriz. Con intención de mejorar aún más si cabe las características del composite, se ha llevado a cabo un tratamiento térmico que era presentada, posibilitando un estudio superior sobre los recubrimientos depositados.

### 5.2. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones meditadas tras el estudio exhaustivo de estos recubrimientos:

- Ha sido posible obtener depósitos homogéneos y de espesor suficiente para su estudio mediante la optimización de las condiciones de trabajo de un baño de níquel electroless de alto contenido en fósforo.
- Se ha comprobado que la aplicación de ultrasonidos durante el proceso de deposición contribuye al deterioro de la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.
- La adición de partículas se ha llevado a cabo con éxito. Ha sido posible la formulación de suspensiones estables en todo el rango de concentraciones de nanopartículas estudiado.
- Se ha comprobado el efecto positivo de la adición de nanopartículas de diamante sobre las propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión de los recubrimientos de níquel químico con alto contenido en fósforo.
- Se ha observado una mayor dispersión en las medidas de dureza y corrosión de los recubrimientos con partículas. Esto podría deberse a la heterogeneidad provocada por una dispersión no uniforme de las partículas en la matriz metálica.
- La incorporación de nanopartículas da lugar a recubrimientos con una mayor resistencia a la corrosión respecto al propio níquel químico y al cromo duro. No obstante las características mecánicas de estos recubrimientos no alcanzan las ofrecidas por el cromo duro, por lo que es necesario aplicar un tratamiento térmico posterior. En este tratamiento se produce la cristalización del recubrimiento y por tanto una mejora en la dureza. La incorporación de nanodiamante permite alcanzar, tras el tratamiento térmico, valores de dureza significativamente superiores al níquel químico y al cromo. Consecuentemente al tratamiento térmico, el composite Ni-P/nD, a pesar de ser menos activo y ser un material más noble por la formación de la capa de óxido, pierde parte de su propiedad protectora ante la corrosión, aunque sigue siendo superior al Ni-P y comparable al cromo duro.

A la vista de los resultados obtenidos tanto para las propiedades mecánicas como la resistencia a la corrosión de los depósitos composite Ni-P/nD se puede concluir que estos recubrimientos pueden representar una alternativa real respecto al cromo duro.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Abdoli, M., Sabour Rouhaghdam, A., 2013. Preparation and characterization of Ni–P/nanodiamond coatings: Effects of surfactants. *Diam. Relat. Mater.* 31, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.10.003>
- Acu, J.C., 2007. Deposición electroless de recubrimientos Ni-P y estudio de la influencia del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión Electroless deposition of Ni-P deposits and study of the influence of content of phosphorus on the corrosion resistance 57-67.
- Alirezai, S., Monirvaghefi, S.M., Salehi, M., Saatchi, A., 2007. Wear behavior of Ni–P and Ni–P–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroless coatings. *Wear* 262, 978-985. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2006.10.013>
- Alirezai, S., Monirvaghefi, S.M., Salehi, M., Saatchi, A., 2004. Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\alpha$ ) electroless composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* 184, 170-175. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2003.11.013>
- Allahyarzadeh, M.H., Aliofkhaezai, M., Rezvanian, A.R., Torabinejad, V., Sabour Rouhaghdam, A.R., 2016. Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. *Surf. Coatings Technol.* 307, 978-1010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.052>
- Ambioma, 2007. Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas. <http://www.prtr-es.es/data/images/a-e8d58961c9dfba4b.pdf>
- Apachitei, I., Tichelaar, F., Duszczek, J., Katgerman, L., 2002. The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings. *Surf. Coatings Technol.* 149, 263-278. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01492-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01492-X)
- Ashassi-Sorkhabi, H., Es'haghi, M., 2013. Corrosion resistance enhancement of electroless Ni-P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles. *Corros. Sci.* 77, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.046>
- Baskaran, I., Narayanan, T.S.N.S., Stephen, A., 2006a. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Mater. Chem. Phys.* 99, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.10.001>
- Baskaran, I., Narayanan, T.S.N.S., Stephen, A., 2006b. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Mater. Chem. Phys.* 99, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.10.001>
- Brenner, A., Riddell, G.E., 1946. Nickel plating on steel by chemical reduction. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 37, 31. <https://doi.org/10.6028/jres.037.019>
- Brooman, E.W., 2004. Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates. *Met. Finish.* 102, 75-82. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(04\)84678-6](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(04)84678-6)

- Chen, W., Gao, W., He, Y., 2010. Sol-gel enhanced Ni-P composite coatings., en: High Performance Coatings for Automotive and Aerospace Industries. pp. 57-80.
- Clyne, W.T., 2000. An Introductory Overview of MMC System, Types and Developments., en: Comprehensive composite materials. Pergamon, University of Cambridge, UK., pp. 1-26.
- Crobu, M., Scorciapino, A., Elsener, B., Rossi, A., 2008. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys. *Electrochim. Acta* 53, 3364-3370. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.071>
- Czagány, M., Baumli, P., Kaptay, G., 2017. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel. *Appl. Surf. Sci.* 423, 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.168>
- D. Gamburg, Y., Zangari, G., 2011. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer Science+Business Media, New York.
- D.L. Chung, D., 2009. Composite Materials: Science and Applications, Second Edi. ed. Springer.
- Das, P., Paul, S., Bandyopadhyay, P.P., 2018. HVOF sprayed diamond reinforced nano-structured bronze coatings. *J. Alloys Compd.* 746, 361-369. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.307>
- Davis, J.R., 2001. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, Surface Engineering. ASM International. ISBN: 0-87170-700-4
- Deng, H., Moller, P., Coatings, N., 1993. Effect of the Substrate Surface Morphology on the Porosity of Electroless Nickel Coatings. *Int. J. Surf. Eng. Coatings* 71, 141-148. <https://doi.org/10.1080/00202967.1993.11871008>
- Djoki, S.S., Cavallotti, P.L., 2010. Electroless Deposition: Theory and Applications. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5589-0>
- Djokić, S.S., 2016. Fundamentals of Electroless Deposition, en: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier, pp. 161-173. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11701-9>
- Ebn Touhami, M., Chassaing, E., Cherkaoui, M., 2003. Modelisation of Ni-P electroless deposition in ammoniacal solutions. *Electrochim. Acta* 48, 3651-3658. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00486-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00486-9)
- ECHA (European Chemicals Agency), 2018. Substance Information - ECHA Chromium trioxide. <https://echa.europa.eu/es/authorisation-list>
- Edil da Costa, C., Velasco López, F., Torralba Castelló, J.M., 2000. Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones. *Rev. Metal.* 36, 179-192. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2000.v36.i3.570>
- Eliaz, N., Sridhar, T.M., Gileadi, E., 2005. Synthesis and characterization of nickel tungsten

- alloys by electrodeposition. *Electrochim. Acta* 50, 2893-2904.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.11.038>
- European Parliament, C., 2003. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Off. J. Eur. Union L* 037, 19-23. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.02.014>
- Farber, H.L., Blum, W., 1930. Throwing power in chromium plating. *Bur. Stand. J. Res.* 4, 27. <https://doi.org/10.6028/jres.004.003>
- Fayyad, E., Abdullah, A., Hassan, M., Mohamed, A., Wang, C., Jarjoura, G., Farhat, Z., 2018. Synthesis, Characterization, and Application of Novel Ni-P-Carbon Nitride Nanocomposites. *Coatings* 8, 37. <https://doi.org/10.3390/coatings8010037>
- Frankel, G.S., 2003. Pitting corrosion, en: *Metals Handbook*.
- Fujii, S., Hamasaki, H., Takeoka, H., Tsuruoka, T., Akamatsu, K., Nakamura, Y., 2014. Electroless nickel plating on polymer particles. *J. Colloid Interface Sci.* 430, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.041>
- Gabe, D.R., 1975. *Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas*.
- Glenn O. Mallory, J.B.H., 1990. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*.
- Hanada, K., Matsuzaki, K., Sano, T., 2007. Nanocrystalline diamond films fabricated by sol-gel technique. *Surf. Sci.* 601, 4502-4505. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.198>
- Hu, R., Su, Y., Liu, H., 2016. Deposition behaviour of nickel phosphorus coating on magnesium alloy in a weak corrosive electroless nickel plating bath. *J. Alloys Compd.* 658, 555-560. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.300>
- Imaz Molina, N., 2013. *Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos*. Tesis Dr. Universitat de Barcelona.
- Jiaqiang, G., Yating, W., Lei, L., Bin, S., Wenbin, H., 2005. Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys. *Mater. Lett.* 59, 1665-1669. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.064>
- Jovic, V.D., Lacnjevac, U.C., Jovic, B.M., 2014. Electrodeposition and Characterization of Alloys and Composite Materials, en: *Electrodeposition and Surface Finishing*. pp. 1-84. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0289-7>
- Kaleicheva, J., Karaguiozova, Z.K., Lyubchenko, E., Kandeveva, M., Mishev, V., Stavrev, S., 2012. Composite Ni-Nanodiamond Coating Deposited by Electroless Method 6, 599-603.
- Kanani, N., 2004. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. Atotech Deutschland GmbH.
- Karaguiozova, Z., Kaleicheva, J., Mishev, V., Nikolcheva, G., 2017. Enhancement in the

- tribological and mechanical properties of electroless nickel-nanodiamond coatings plated on iron. *Tribol. Ind.* 39, 444-451. <https://doi.org/10.24874/ti.2017.39.04.03>
- Keong, K., Sha, W., Malinov, S., 2003. Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing. *Surf. Coatings Technol.* 168, 263-274. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00209-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00209-3)
- Keong, K.G., Sha, W., 2002. Crystallisation and Phase Transformation Behaviour of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits and Their Engineering Properties. *Surf. Eng.* 18, 329-343. <https://doi.org/10.1179/026708402225010010>
- Kundu, S., Das, S.K., Sahoo, P., 2014. Properties of electroless Nickel at elevated temperature - A review. *Procedia Eng.* 97, 1698-1706. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.321>
- Lambert, M.R., Duquette, D.J., 1989. A study of electroless nickel coatings containing low phosphorus. *Thin Solid Films* 177, 207-223. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90568-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90568-3)
- Lee, C., 2012. Comparative Corrosion Resistance of Electroless Ni-P / nano- TiO<sub>2</sub> and Ni-P / nano-CNT Composite Coatings on 5083 Aluminum Alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 12941-12954.
- Lee, C.K., 2008. Corrosion and wear-corrosion resistance properties of electroless Ni–P coatings on GFRP composite in wind turbine blades. *Surf. Coatings Technol.* 202, 4868-4874. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2008.04.079>
- Leimbach, M., Tschaar, C., Schmidt, U., Bund, A., 2018. Electrochemical characterization of chromium deposition from trivalent solutions for decorative applications by EQCM and near-surface pH measurements. *Electrochim. Acta* 270, 104-109. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.011>
- Liang, A., Li, Y., Liang, H., Ni, L., Zhang, J., 2017. A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium. *Mater. Lett.* 189, 221-224. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2016.12.022>
- Lin, C.J., He, J.L., 2005. Cavitation erosion behavior of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel. *Wear* 259, 154-159. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2005.02.099>
- Mainier, F.B., Araujo, M.M., 1994. On the Effect of the Electroless Nickel-Phosphorus Coating Defects on the Performance on This Type of Coating in Oilfield Environments, en: IPE Advanced Technology Series. pp. 63-67.
- Mandich, N.V., Dennis, J.K., 2001. Codeposition of Nanodiamonds with Chromium. *Feature* 117-119.
- Mandich, N.V., Snyder, D.L., 2010. Electrodeposition of chromium, en: *Modern electroplating*. pp. 205-248.
- Masoumi, F., Ghasemi, H.R., Ziaei, A.A., Shahriari, D., 2012. Tribological characterization of electroless Ni-10% P coatings at elevated test temperature under dry conditions. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 62, 1063-1070. <https://doi.org/10.1007/s00170-011-3832-2>

- Matsubara, H., Abe, Y., Chiba, Y., Nishiyama, H., Saito, N., Hodouchi, K., Inoue, Y., 2007. Co-deposition mechanism of nanodiamond with electrolessly plated nickel films. *Electrochim. Acta* 52, 3047-3052. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.043>
- Mattox, D.M., 2010. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00001-0>
- Mattox, D.M., 2000. Physical vapor deposition (PVD) processes. *Met. Finish.* 98, 410-423. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)80350-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)80350-5)
- Mazaheri, H., Allahkaram, S.R., 2012. Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni-P-nano diamond composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 258, 4574-4580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.031>
- Mazzi, A., Bazzanella, N., Orlandi, M., Edla, R., Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A., 2016. Physical vapor deposition of mixed-metal oxides based on Fe, Co and Ni as water oxidation catalysts. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42, 155-158. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.006>
- Merino del Amo, N., 2010. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono. <https://doi.org/10.1174/021435502753511268>
- Mizushima, I., Tang, P.T., Hansen, H.N., Somers, M.A.J., 2005. Development of a new electroplating process for Ni–W alloy deposits. *Electrochim. Acta* 51, 888-896. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.04.050>
- Moll, D.V.V., Salvarezza, R.C., Videla, H.A., Arvia, A.J., 1985. The Pitting Corrosion of Nickel in Different Electrolyte Solutions Containing Chloride Ions. *J. Electrochem. Soc.* 132, 754-760. <https://doi.org/10.1149/1.2113953>
- Mulukutla, M., Kommineni, V.K., Harimkar, S.P., 2012. Pulsed electrodeposition of Co–W amorphous and crystalline coatings. *Appl. Surf. Sci.* 258, 2886-2893. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.11.002>
- Nishida, Y., 2001. *Introduction to Metal Matrix Composites*. Springer. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Nunes, D., Correia, J.B., Carvalho, P.A., 2012. Nanodiamond dispersions in nanostructured metals. *Microsc. Microanal.* 18, 73-74. <https://doi.org/10.1017/S1431927612013025>
- Nunn, N., Torelli, M., McGuire, G., Shenderova, O., 2017. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 21, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.008>
- Parkinson, R., 1997. Properties and Applications of Electroless Nickel. *Nickel Dev. Inst. Publ.* 33. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.321>
- Peterson Enterprises, s. f. *Decorative Chrome Plating [WWW Document]*. URL <http://www.petersonenterprises.com/processesproducts/value-added-finishing/decorative-chrome-plating>

- Picas, J.A., Forn, A., Matthäus, G., 2006. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. *Wear* 261, 477-484. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.12.005>
- Protsenko, V.S., Danilov, F.I., Gordiienko, V.O., Baskevich, A.S., Artemchuk, V.V., 2012. Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr–C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 31, 281-283. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2011.10.006>
- Riedel, W., 1991. *Electroless Nickel Plating*, Finishing Publication LTD.
- Roy, S., Hansal, W.E., 1998. Pulse plating. *Met. Finish.* 96, 80. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(97\)80282-6](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(97)80282-6)
- Saeedi Heydari, M., Baharvandi, H.R., Allahkaram, S.R., 2018. Electroless nickel-boron coating on B4C-Nano TiB2 composite powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 76, 58-71. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.05.012>
- Sahoo, P., Das, S.K., 2011. Tribology of electroless nickel coatings - A review. *Mater. Des.* 32, 1760-1775. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.013>
- Sajjadnejad, M., Omidvar, H., Javanbakht, M., Mozafari, A., 2017. Textural and structural evolution of pulse electrodeposited Ni/diamond nanocomposite coatings. *J. Alloys Compd.* 704, 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.318>
- Schario, M., 2008. Decorative trivalent chromium plating. Initially employed for its process advantages, trivalent chromium finishing now gives electroplaters more compelling reasons to make the switch from hex-chrome. *Met. Finish.* 106, 66-68. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(08\)80167-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(08)80167-5)
- Schlesinger, M., 2010. Electroless deposition of nickel, en: *Modern electroplating*. pp. 447-458.
- Snyder, D.L., 2012. Decorative chromium plating basics. *Met. Finish.* 110, 14-21. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(13\)70110-7](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(13)70110-7)
- Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., 2013. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. *J. Alloys Compd.* 571, 183-204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
- Sudagar, J., Tamilarasan, R., Sanjith, U., Rajendran, R., Kumar, R., 2017. Electroless Deposition of Nanolayered Metallic Coatings. *Nanoscaled Film. Layers* 6, 111-133. <https://doi.org/10.5772/711>
- Svenson, E., 2006. *DuraChrome Hard Chromium Plating*. *Plat. Resour.* <http://www.plating.com/Book.pdf>
- Sviridov, V. V., Gaevskaya, T. V., Stepanova, L.I., Vorobyova, T.N., 2003. Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies. *Electroless Depos. Electroplat. Met.* 1, 19-24.
- Taheri, R., 2002. Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings. Saskatoon Univ. Saskatchewan Saskatoon.

- Taheri, R., Oguocha, I.N., Yannacopoulos, S., 2001. The tribological characteristics of electroless NiP coatings. *Wear* 249, 389-396. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00539-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00539-7)
- Tulsi, S.S., 1986. Properties of Electroless Nickel. *Trans. Inst. Met. Finish.* 64, 73-76. <https://doi.org/10.1080/00202967.1986.11870738>
- Ugaz, A., Díaz, I., 1988. Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. *Rev. química II*, 23-31.
- Vamsi, M.V.N., Wasekar, N.P., Sundararajan, G., 2017. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-W alloy coatings. *Surf. Coatings Technol.* 319, 403-414. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.03.074>
- Vernhes, L., Azzi, M., Klemberg-Sapieha, J.E., 2013. Alternatives for hard chromium plating: Nanostructured coatings for severe-service valves. *Mater. Chem. Phys.* 140, 522-528. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.065>
- Vojtěch, D., 2008. Properties of Hard Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-P-SiC Coatings on Al-Based casting alloys, *Mechanical Engineering*.
- Wang, J., Zhang, F.-L., Zhang, T., Liu, W.-G., Li, W.-X., Zhou, Y.-M., 2018. Preparation of Ni-P-diamond coatings with dry friction characteristics and abrasive wear resistance. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 70, 32-38. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2017.09.012>
- Waware, U.S., Hamouda, A.M.S., Pradhan, A.K., 2018. Effect of codeposition of mixed nanoparticles (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZrO<sub>2</sub>) on the structure and properties of Ni-B nanocomposite coating. *J. Alloys Compd.* 752, 253-259. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.04.088>
- Welch, J.O., 2014. Nanodiamonds : From Biology to Engineering. PhD Thesis, Univ. Coll. London 1-273.
- Xu, H., Yang, Z., Li, M.K., Shi, Y.L., Huang, Y., Li, H.L., 2005. Synthesis and properties of electroless Ni-P-Nanometer Diamond composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* 191, 161-165. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.045>
- Xu, X.Q., Miao, J., Bai, Z.Q., Feng, Y.R., Ma, Q.R., Zhao, W.Z., 2012. The corrosion behavior of electroless Ni-P coating in Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>S environment. *Appl. Surf. Sci.* 258, 8802-8806. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.094>
- Yan, M., Ying, H.G., Ma, T.Y., 2008. Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating. *Surf. Coatings Technol.* 202, 5909-5913. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.180>
- Yang, Z., 2011. Alternatives to hard chromium plating on piston rods. Karlstads University.
- Yao, H., Zhu, G.L., Du, M., 2011. The Research on Coating of Electroless Ni-W-P Ternary Alloys. *Adv. Mater. Res.* 189-193, 373-376. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.373>

- Yu, Q., Zhou, T., Jiang, Y., Yan, X., An, Z., Wang, X., Zhang, D., Ono, T., 2018. Preparation of graphene-enhanced nickel-phosphorus composite films by ultrasonic-assisted electroless plating. *Appl. Surf. Sci.* 435, 617-625.  
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.11.169>
- Zhu, Y., Chen, Y., Zhu, C., Shen, X., 2010. Ni-P-Nanodiamond composite electroless plating. *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 23, 409-415.