



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

Anna Amell i Tosas

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

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

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



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

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

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

Directors:

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

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





# Capítol 2

## Obtenció de compòsits per *electroless* i la seva caracterització

### 2.1 Introducció

L'aparició de níquel metàl·lic a partir de la reducció d'una de les seves sals en dissolució aquosa ja es va observar a mitjan s. XIX, quan s'investigaven les reaccions redox de metalls pesants per obtenir catalitzadors [62]. Els banys emprats descomponien espontàniament i tot el metall quedava dipositat a la superfície del recipient en forma de recobriment metàl·lic. El 1946, Brenner i Ridell van redescobrir la deposició de NiP sense pas de corrent o *electroless* com a una nova tècnica per recobrir els materials i en van descriure, per primera vegada, les condicions òptimes de treball [63]. El procés va ser comercialitzat el 1955 i el primer ús industrial del NiP *electroless* va ser com a recobriment de tancs per al transport de sosa càustica [64]. A partir de llavors, la recerca i la investigació en aquest camp han estat sempre en continu desenvolupament, buscant alternatives que millorin el comportament dels recobriments de NiP *electroless* i per adaptar-los a nous usos. La idea de codepositar partícules d'una segona fase amb els dipòsits de NiP *electroless* per tal de millorar-ne les seves propietats va sorgir als anys 60, conduint a una nova generació de recobriments compòsits [65]. El 1966 es van presentar els dipòsits de NiP amb partícules de mida micromètrica d'alúmina ( $Al_2O_3$ ), així com l'aplicació comercial del NiP/SiC com a recobriment en motors de combustió interna, i el 1983 es va comercialitzar el NiP/PTFE (politetrafluoroetilè o tefló) [66, 67]. La incorporació de partícules de mida nanomètrica ha suposat un nou avanç de la tecnologia de deposició *electroless*, entrant en la generació dels recobriments nanocompòsits i l'ús de nous tipus de partícula: ferrites de bari, nanotubs de carboni, diamant, etc. [68].

L'augment anual del mercat de la deposició *electroless* s'ha estimat en un 15% i els metalls que tenen una aplicació important en aquest camp són el níquel, el cobalt, el pal·ladi, el coure, el platí, l'or, la plata, etc. i els seus aliatges. De tots ells, el Ni és el més emprat, en banys amb hipofosfit, borohidrur o dimetilaminoborà com a reductor. En aquesta tesi es treballa amb banys amb hipofosfit de sodi amb els quals s'obtenen dipòsits de NiP de molt interès per les seves aplicacions industrials, per les seves propietats magnètiques, la seva

resistència a la corrosió i al desgast i la seva duresa. A més, aquest tipus de dipòsits permet la incorporació tant de partícules toves (grafit, MoS<sub>2</sub>, PTFE, etc.) que actuen de lubricants i redueixen el coeficient de fricció de la matriu [30, 69-74], com de partícules dures (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, diamant, etc.) que n'augmenten les propietats tribològiques [75-84].

### 2.1.1 Fonaments de la deposició sense pas de corrent o *electroless* d'aliatges NiP

#### 2.1.1.1 Els aliatges NiP

L'obtenció *electroless* d'aliatges NiP és un dels processos autocatalítics amb més projecció, ateses les propietats físiques i químiques dels recobriments obtinguts. El NiP és un aliatge constituït per una matriu de níquel sobresaturada de fòsfor. Segons el diagrama de fases (Figura 2.1), el fòsfor té solubilitat nul·la a temperatura ambient i, a l'equilibri, l'aliatge consisteix en níquel i l'intermetàl·lic Ni<sub>3</sub>P. Les condicions del procés de deposició aplicades no permeten la formació de compostos intermetàl·lics i els àtoms de fòsfor s'incorporen a la xarxa cristal·lina de níquel modificant-ne la seva estructura.

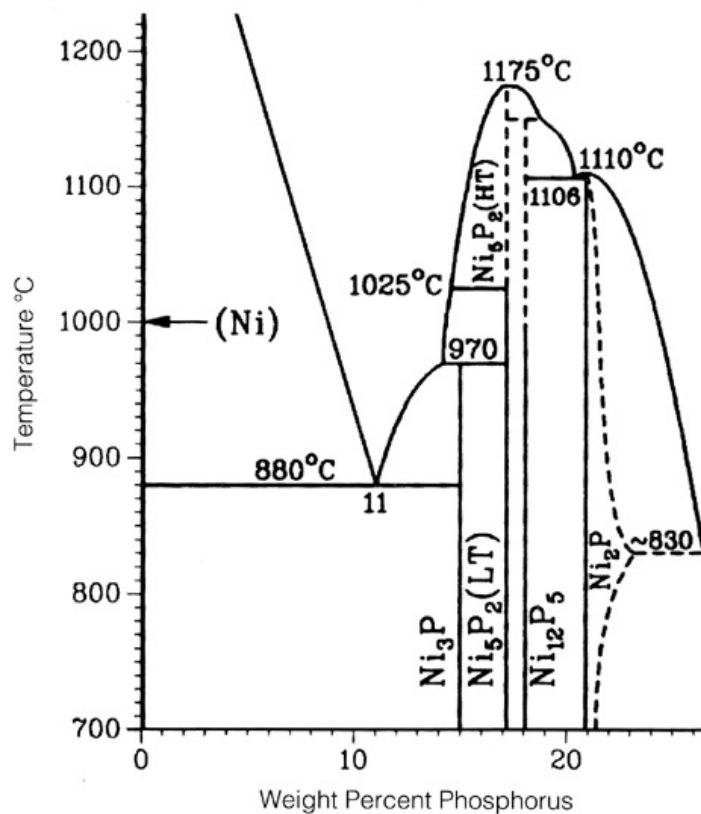


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema NiP. Imatge extreta de [85].

L'estructura *fcc* (cúbica centrada a les cares) del níquel esdevé microcristal·lina a mesura que el contingut en fòsfor augmenta i, per sobre d'un límit, amorfa. Així, els dipòsits de NiP es poden classificar en tres categories segons si el contingut en fòsfor és baix (1 – 5 wt.%), mitjà (5 – 8 wt.%) o alt (>8 wt.%). Els dipòsits amb baix contingut en fòsfor són cristal·lins o microcristal·lins; un contingut mitjà en fòsfor confereix una estructura amorfa o mixta i amb un alt contingut en fòsfor l'aliatge NiP és sempre amorf [78, 86-88]. L'extensió de la incorporació de fòsfor a la matriu depèn dels paràmetres del procés i de la composició del bany.

### 2.1.1.2 El bany

La composició del dipòsit i les seves propietats depenen del mode d'operació i de la formulació del bany que, en general, conté ions níquel, un agent reductor, agents complexants, reguladors de *pH*, acceleradors i/o estabilitzants (Taula 1.1).

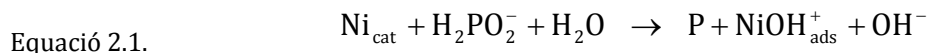
Component	Funció	Exemple
Ions metàl·lics	Font del metall	Clorur, sulfat, acetat de níquel
Ions hipofosfit	Agent reductor	Hipofosfit de sodi
Complexant	Complexar el níquel, prevenir l'excés de níquel lliure, estabilitzar i prevenir la precipitació del fosfit de níquel; regulador de <i>pH</i>	Àcids mono- i dicarboxílics, amoníac, alcanolamines
Accelerador	Activar l'agent reductor i accelerar la deposició	Anions d'àcids carboxílics, fluorurs, borats
Estabilitzant	Prevenir la descomposició de la solució	Ions Pb, Sn, AS, Mo, Cd, Th. Tiorurea
Regulador de <i>pH</i>	Control del <i>pH</i> a llarg termini Ajustament del <i>pH</i>	Sals sòdiques de complexants Àcids sulfúric i clorhídric, NaOH, amoníac
Agents tensioactius	Augmentar el poder humectant de la superfície del substrat a recobrir	Surfactants iònics i no iònics

Taula 2.1. Components d'un bany de níquel *electroless* i les seves funcions.

### L'agent reductor

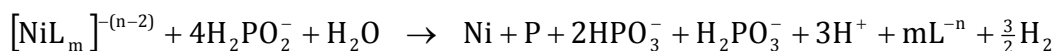
Com ja s'ha indicat, en aquesta tesi s'ha treballat amb banys que incorporen hipofosfit de sodi com agent reductor. El procés de reducció Ni – hipofosfit es dona en un interval de *pH* i temperatura molt estret i en ell el substrat actua de catalitzador tot i que, un cop iniciat, és el mateix dipòsit qui actua com a tal (d'aquí el caràcter autocatalític del procés *electroless*). Així, sobre certs metalls, especialment els del grup del Fe, la reducció comença de manera espontània amb l'adsorció d'ions a la superfície del metall. S'han proposat diferents mecanismes per justificar el comportament observat, que inclouen l'actuació d'agents complexants, del reductor i l'evolució paral·lela d'hidrogen (en el millor dels casos

l'eficiència del procés disminueix fins al 35 % i, a més, l'avançament del procés comporta una disminució del pH) [66, 68, 89-95]. En aquest procés, la incorporació de fòsfor a l'estructura del níquel es produeix per la reducció de l'hipofosfit a la superfície catalítica del níquel (Equació 2.1) [89].



Tenint en compte totes les etapes del procés, la reacció global, en la què hi participa el níquel complexat ( $[\text{NiL}_m]^{-(n-2)}$ ) i l'agent reductor, es pot expressar segons l'Equació 2.2.

Equació 2.2.



### ***Els agents complexants***

Per tal de garantir l'estabilitat del bany i evitar la precipitació de sals de níquel i dels productes del procés (hidròxids, fosfats, etc.) que, a més, podrien alterar les propietats del dipòsit obtingut, s'incorporen a l'electròlit un seguit d'agents complexants, generalment àcids orgànics o les seves sals (Taula 2.2). Aquests additius tenen també una acció reguladora sobre el pH, evitant la seva brusca disminució al llarg del procés.

<b>Anió</b>	<b>Estructura (àcid corresponent)</b>	<b>Constant d'estabilitat del complex de Ni (pK)</b>
Acetat	CH <sub>3</sub> COOH	1,5
Propionat	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-
Succinat	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	2,2
Hidroxiacetat	HOCH <sub>2</sub> COOH	-
Lactat	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	2,5
Aminoacetat	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	6,1
Etilendiaminat	H <sub>2</sub> NCN <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	13,5
Malonat	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	4,2
Pirofosfat	H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> POPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	5,3
Malat	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	3,4
Citrat	HOOCCH <sub>2</sub> (OH)C(COOH)COOH	6,9

Taula 2.2. Substàncies comunament utilitzades com a agents complexants en banys *electrolèss*.



La velocitat de deposició del níquel varia inversament a l'estabilitat del complex de níquel format ja que una major estabilitat implica una disminució del níquel lliure i, per tant, de la velocitat de deposició. Per exemple, l'estabilitat del complex níquel – citrat és molt més elevada que la del níquel – lactat (Taula 2.2) i la velocitat de deposició en un bany amb citrat és molt més baixa que la d'un bany amb lactat a les mateixes condicions.

### ***Els acceleradors i els estabilitzants***

Per tal de millorar l'eficiència del procés, la deposició de níquel *electroless* es pot accelerar mitjançant l'addició al bany de petites quantitats de diferents compostos tant orgànics com inorgànics. Aquestes espècies actuen sobre l'enllaç que hi ha entre els àtoms d'hidrogen i fòsfor de la molècula d'hipofosfit, el debiliten i en faciliten la seva desorció. Algunes de les sals d'àcids orgànics emprades com a complexants poden també actuar com a catalitzadors (acceleradors) de la reacció. D'altres exemples són la glicina, l'àcid tioglicòlic, la cisteïna i compostos lligands mixtos i orgànics heterocíclics en general [91, 96-100].

Els banys *electroless* són molt sensibles a la presència d'impureses i requereixen de l'addició d'estabilitzants per tal d'evitar la seva descomposició [101, 102]. La majoria de compostos que poden actuar d'estabilitzants en banys *electroless* contenen elements del grup IV (Se, Te, tiourea, tiocianat, etc.), àcids orgànics insaturats (maleic<sup>1</sup>, itacònic<sup>2</sup>, etc.), cations de metalls pesants (Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc.), anions amb oxigen (AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, etc.) i alguns tipus de surfactants, dispersants o tensioactius (perfluoroalquilsulfonats de potassi, DTAC, etc.) [66, 95, 103]. L'acció estabilitzant d'aquests compostos, íntimament relacionada amb la seva capacitat d'adsorció sobre diferents superfícies, inhibeix la reducció descontrolada del níquel (p. ex. sobre les parets del reactor) [89].

La capacitat d'un compost per actuar d'accelerador o d'estabilitzant està influenciada pel pH, la temperatura, la hidrodinàmica, la concentració d'agent reductor i la presència d'altres espècies. No obstant, el factor més crític és la concentració del mateix additiu ja que un excés d'aquestes substàncies pot disminuir o inhibir completament la velocitat de deposició [66, 104, 105]. A més, la seva presència pot influir en el procés de diferents maneres: afavorint la codeposició de sofre o plom, actuant com a agents anivellants o abrillantadors, modificant el contingut en fòsfor del NiP, incrementant la porositat del dipòsit o la seva resistència a la corrosió, etc. [96, 106, 107]. D'aquí que l'elecció de cadascun d'aquests additius no sigui gens trivial ja que implica un coneixement profund del seu efecte sobre la velocitat de deposició i les característiques del dipòsit.

### ***L'envelliment del bany***

Durant el procés de deposició, tant els ions níquel com hipofosfit es consumeixen i les seves concentracions disminueixen contínuament. A diferència dels processos electrolítics, no hi

---

<sup>1</sup> Àcid maleic: àcid butendioic.

<sup>2</sup> Àcid itacònic: àcid metilensuccínic.

ha ànodes que mantinguin la concentració de níquel constant, ni cap font externa que proporcioni els electrons necessaris per a la reacció. Per tant, els reactius s'han d'addicionar contínuament i la freqüència d'aquestes addicions es determina en funció dels rangs de concentració òptims de treball de cada reactiu (Taula 2.3). D'altra banda, hi ha una generació de subproductes que s'acumulen al bany i que poden influir en el procés. Hi ha almenys cinc compostos que poden influir en la reacció: els reactius  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , els productes  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  i el complexant  $\text{L}^{-n}$ . A més, cal monitorar la temperatura i la presència dels additius durant el procés. Aquest elevat nombre de variables il·lustra la complexitat del mode d'operació i manteniment del procés de deposició *electroless*.

Rang òptim de treball	
Ni(II)	4,5 – 11 $\text{gL}^{-1}$ (0,08 – 0,19 M)
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	0,18 – 0,27 M
pH	4,5 – 7,0
Temperatura	85 – 95 °C

Taula 2.3. Rang òptim de treball de diferents paràmetres del procés de deposició de níquel *electroless*.

### **La influència del pH**

A mesura que avança el procés de deposició, la generació d'ions  $\text{H}^+$  provoca la disminució del pH del bany (Equació 2.2), disminuint la velocitat de deposició i modificant la composició del dipòsit, tot incrementant el contingut en fòsfor. A més, el pH també influeix en l'efectivitat dels agents complexants, competició entre els cations níquel lliures i els protons, i afecta la solubilitat del fosfit i l'adherència del dipòsit. La regulació del pH durant el procés de deposició de NiP *electroless* és important i la majoria dels banys treballen a un pH comprès entre 4,5 i 7,0, en funció de la seva composició.

D'altra banda, i directament relacionat amb el procés d'evolució d'hidrogen, el pH també pot modificar de manera indirecta la composició del dipòsit de NiP. Així, durant el procés de deposició, l'evolució de l'hidrogen a la superfície del dipòsit provoca fluctuacions periòdiques del pH que poden causar variacions de composició locals. Per obviar aquests problemes i obtenir una estructura tan uniforme com sigui possible és important mantenir una correcta agitació del bany que afavoreixi el despreniment de l'hidrogen format [108-112].

### **L'anió fosfit**

L'oxidació de l'hipofosfit durant el procés genera fosfit (Equació 2.2), que s'acumula al bany i, amb el temps, es converteix en un component important que pot competir amb els agents complexants i es pot incorporar al dipòsit provocant un augment de la tensió interna i de la rugositat i la pèrdua de brillantor superficial [113, 114]. D'altra banda, a alta temperatura

el fosfit forma un compost insoluble amb el níquel, que cal prevenir addicionant un excés d'agent complexant. Atès que no es pot eliminar, una concentració massa elevada de fosfit bloqueja el bany, que cal substituir. Això indica que el temps de servei d'un bany està limitat a un nombre determinat de cicles o *turnovers*.

### ***L'efecte de la temperatura***

La temperatura és el principal factor que actua sobre la velocitat de reacció del procés de deposició *electroless*. La deposició per sota dels 60 °C és gairebé nul·la i la velocitat de reacció creix exponencialment amb la temperatura. Per sobre dels 90 °C augmenta la possibilitat de descontrol del procés o de descomposició del bany [66, 102, 115, 116].

#### ***2.1.1.3 Codeposició de NiP electroless amb partícules. Factors que influeixen en el procés***

El recobriment compòsit es genera mitjançant l'impacte de les partícules contra la superfície on queden atrapades i recobertes per la matriu metàl·lica. L'èxit de la codeposició de les partícules depèn de diversos factors relacionats amb les característiques tant de les partícules (mida, forma, densitat, càrrega, compatibilitat amb la matriu, concentració al bany, etc.) com del procés (mètode de suspensió, posició del substrat a recobrir, etc.).

#### ***La mida i forma de les partícules***

La incorporació de les partícules al dipòsit i la qualitat del recobriment depenen, entre altres factors, de la mida de les mateixes partícules [65, 117]. No existeix una mida mínima necessària perquè es doni la codeposició però, pel que fa a la mida màxima, aquesta ve marcada pel gruix del dipòsit a obtenir.

En general s'ha comprovat que en els compòsits la incorporació de micropartícules no modifica l'estructura cristal·lina de la matriu de NiP [65, 80, 118].

La forma de la partícula també és important ja que, quant més angular sigui, més fàcil serà que quedi atrapada per la matriu en creixement. A més, la geometria determina la rugositat i acabament superficial del dipòsit.

#### ***La concentració de les partícules en el bany electroless***

La incorporació de les partícules al dipòsit s'incrementa en funció de la seva concentració al bany fins arribar a una saturació (Figura 2.2). La concentració de partícules a partir de la qual es dona aquesta situació és similar per diferents sistemes estudiats, fet que indica que el flux de partícules que arriba a la superfície del substrat i el temps que hi romanen són factors més influents en el nivell d'incorporació que no pas el tipus de partícula.

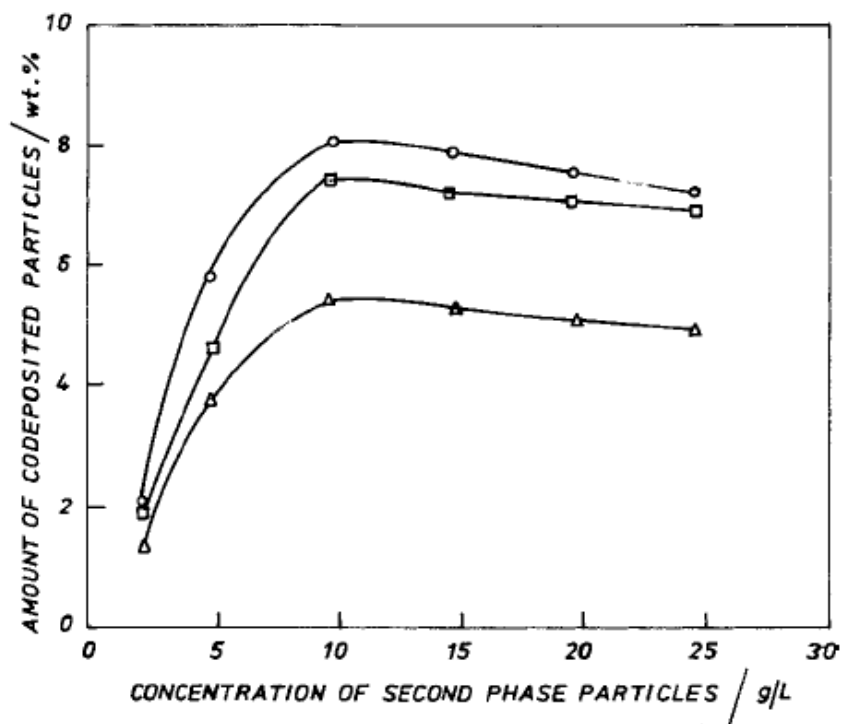


Figura 2.2. Quantitat de partícules incorporades a un dipòsit de NiP *electroless* en funció de la seva concentració al bany [65]. (○) NiP/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (□) NiP/CeO<sub>2</sub>, (△) NiP/TiO<sub>2</sub>.

### **La composició del bany**

Cadascun dels components del bany té un efecte específic sobre el procés, però la presència de tensioactius és un factor especialment influent en la codeposició de partícules. Segons la seva concentració, aquests additius poden afavorir la incorporació de partícules però també poden inhibir el procés de deposició de la matriu a partir d'un determinat valor crític. Aquest comportament és conseqüència de la interacció/adsorció dels additius amb les partícules, el dipòsit i el substrat [35, 71, 96, 119-125].

### **El mètode d'agitació i l'orientació del substrat**

L'agitació del bany és important per tal de mantenir les partícules en suspensió i per controlar la hidrodinàmica del sistema. Es poden emprar diversos mètodes d'agitació, incloent la recirculació de l'electròlit per bombeig, l'agitació per aire, per ultrasons, mecànica, etc. Si no hi ha prou agitació, les partícules no es dispersen bé o sedimenten mentre que si l'agitació és excessiva, les partícules no tenen temps suficient per quedar retingudes a la superfície del substrat i ser atrapades per la matriu en creixement. A més, l'orientació del substrat a recobrir també és important i està íntimament relacionada amb el tipus d'agitació emprat. Amb les condicions més usuals (com les aplicades en aquest treball), es recomana que la proveta se submergeixi al bany en posició vertical o que es faci rotar [81, 112].

## 2.1.2 Propietats del NiP *electroless* i els seus compòsits

Les propietats físiques i químiques del dipòsit de NiP depenen de la seva composició i, per tant, són modulables actuant sobre les variables del procés (Taula 2.4).

Contingut en fòsfor / wt. %	Estructura	Propietats			
		Duresa	Resistència al desgast	Resistència a la corrosió	Moment magnètic
1 – 5	ocristal·lina				
5 – 8	Mixta o amorfa	↑	↑	↓	↑
>8	Amorfa				

Taula 2.4. Estructura i propietats del NiP *electroless* en funció del contingut en fòsfor.

### *Efecte del tractament tèrmic*

Sota tractament tèrmic, els dipòsits amorfs de NiP cristal·litzen a temperatura moderada (240 – 400 °C). Aquest procés de cristal·lització comporta la formació de compostos intermetàl·lics que poden modificar les propietats del material.

#### *2.1.2.1 Duresa i resistència al desgast*

##### **Duresa**

La duresa és probablement la propietat més estudiada del NiP. Acabat d'obtenir, aquest material pot assolir els 500 – 700 HV i la duresa disminueix quan el contingut en fòsfor augmenta. A més, la màxima duresa aconseguida després d'un tractament tèrmic pot ser de fins a 1100 HV, comparable a la d'altres metalls i aliatges durs i materials ceràmics.

En funció del temps i de la temperatura, amb un tractament tèrmic es pot endurir el material. El tractament òptim pel NiP és de 400 °C durant 1 h, condicions que permeten assolir l'estat en què precipiten les partícules de Ni<sub>3</sub>P de manera uniforme per la matriu (Figura 2.3). Més enllà dels 400 °C, la disminució dels defectes a la xarxa cristal·lina, l'augment de la mida de gra i el creixement dels precipitats provoquen una disminució de la duresa [66, 76, 78, 87, 126-130].

Quan el NiP actua com a matriu en un material compòsit, la seva duresa es pot veure incrementada si s'hi incorporen partícules dures. El percentatge, mida i distribució de les partícules, el contingut en fòsfor de la matriu i el tractament tèrmic aplicat determinaran la duresa final del material [65, 87]. En la majoria de processos comercials s'empren partícules de mida micromètrica, però s'ha observat que la incorporació uniforme de partícules submicro- i nanomètriques permet obtenir compòsits amb una duresa més elevada a mesura que la mida de partícula disminueix [77, 79, 131, 132].

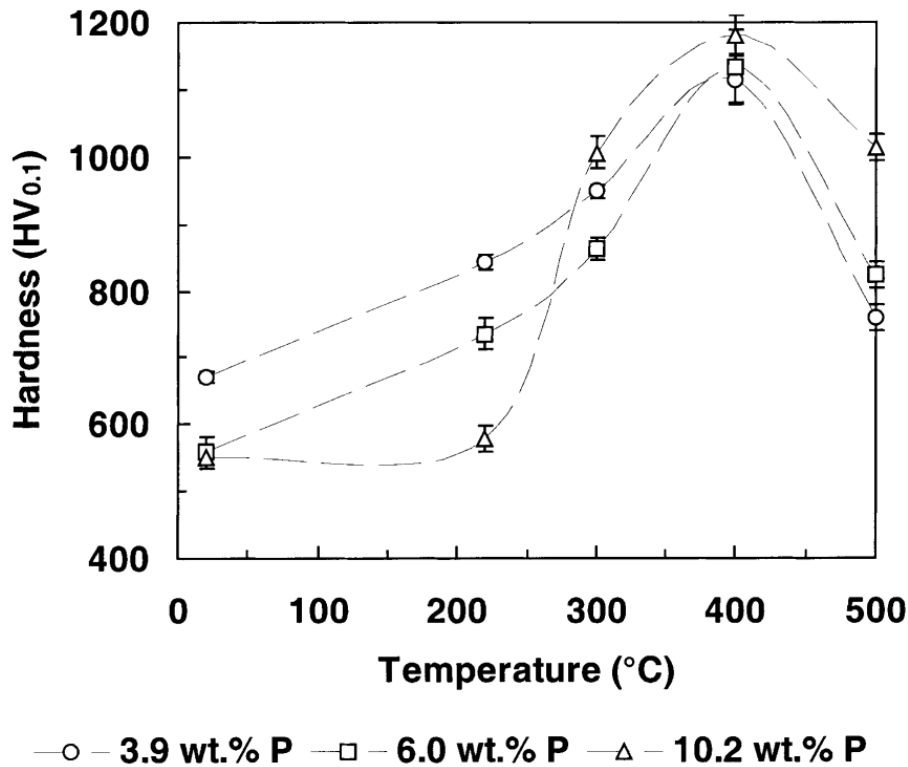


Figura 2.3. Efecte de la temperatura en el tractament tèrmic de dipòsits de NiP amb diferent contingut de fòsfor [78].

### Resistència al desgast

En general, la resistència al desgast dels recobriments de NiP està relacionada amb la seva duresa. La resistència al desgast dels compòsits de NiP estarà influenciada pel tipus i quantitat de partícula incorporada, la seva mida i la seva duresa.

La Taula 2.5 mostra una comparació de la resistència al desgast de diferents recobriments, inclosos els compòsits de NiP amb SiC i diamant. Els compòsits *electroless* poden ser molt bones alternatives a d'altres opcions tradicionalment emprades en aplicacions de desgast. Les diferències en la duresa, mida, forma i cost del tipus de partícula incorporada marcaran les prestacions dels compòsits.

Recobriments	Índex de desgast Taber
NiP/Diamant	0,0115
NiP/SiC	0,0170
Crom dur	0,0469
WC	0,0274
Acer per a eines (~836 HV)	0,1281

Taula 2.5. Resistència al desgast d'alguns recobriments. L'índex Taber indica la velocitat de desgast mesurada com la pèrdua de massa (mg) cada mil cicles sota unes condicions determinades d'assaig.

### 2.1.2.2 Resistència a la corrosió

La resistència a la corrosió del NiP *electroless* és també funció de la seva composició. Molts dipòsits es passiven de manera natural i són molt resistents a la corrosió en molts ambients però el grau de passivació i de resistència depèn fortament pel contingut en fòsfor. El NiP amb un alt contingut en fòsfor és més resistent que el de baix contingut en ambients àcids mentre que en ambients alcalins el comportament és l'invers. Després d'un tractament tèrmic, la precipitació de les partícules de Ni<sub>3</sub>P redueix el contingut en fòsfor de la matriu i la resistència a la corrosió del dipòsit. D'altra banda, els aliatges amorfs tenen millor resistència que els seus equivalents policristal·lins, atesa la reducció dels límits de gra.

L'objectiu principal de la incorporació de partícules ceràmiques als dipòsits de NiP és incrementar-ne la duresa i la resistència al desgast. Però l'efecte sobre la resistència a la corrosió no és clar i no hi ha consens entre els diferents treballs de referència sobre el tema. Alguns estudis indiquen que la incorporació de partícules comporta una millora de la resistència a la corrosió [84, 133-139], mentre que d'altres contradiuen aquesta observació [2, 140-143]. El fet que els compòsits de NiP siguin més resistents a la corrosió que el mateix NiP es pot atribuir a la disminució de l'àrea metàl·lica efectiva i disponible per ser atacada. D'altra banda, la pèrdua de resistència es relaciona amb la ruptura de la capa passivant protectora per efecte de la codeposició de partícules o a un augment de la porositat. Mitjançant la codeposició de partícules cada cop més petites es busca minimitzar l'efecte negatiu sobre la resistència a la corrosió [65, 141, 144].

### 2.1.3 Avantatges i desavantatges del procés *electroless*

Els avantatges i els inconvenients del procés *electroless* es poden descriure per comparació amb l'electrodeposició, una altra tècnica molt aplicada a la producció de recobriments de níquel, de NiP i dels seus compòsits [65, 121, 145-151]. La Taula 2.6 mostra algunes propietats de dipòsits de níquel i de NiP obtinguts per ambdues tècniques. Les propietats mecàniques del níquel són inferiors a les de l'aliatge NiP però, si es comparen els dos mètodes d'obtenció, cadascuna té els seus avantatges i els seus inconvenients. Des del punt de vista del procés *electroless*, alguns dels avantatges són:

- Bon poder de penetració i gruix de dipòsit uniforme, per la qual cosa no requereix d'agents anivellants. Un dels inconvenients de l'electrodeposició és que el gruix del dipòsit obtingut pot no ser uniforme, ja que aquest depèn de la densitat de corrent que arriba a la superfície del substrat i aquesta es distribueix irregularment, en funció de la geometria de la superfície (Figura 2.4).
- El NiP *electroless* és més dur (480 HV) que el níquel electrodepositat (200 HV) per la incorporació del fòsfor a la seva estructura (Taula 2.6). Aquesta duresa es pot incrementar mitjançant un tractament tèrmic o la incorporació de partícules dures.

- La presència del fòsfor proporciona al NiP una lubricació intrínseca que es potencia en els compòsits amb partícules toves com ara el PTFE o el grafit.
- Menor porositat i, en conseqüència, millor resistència a la corrosió que el níquel electrodepositat.
- Flexibilitat per modular les propietats (mecàniques, elèctriques i magnètiques) a partir del control de les condicions de deposició i el tractament tèrmic. El níquel electrodepositat té estructura cristal·lina i no permet modificar les seves propietats per tractament tèrmic.
- Capacitat per recobrir substrats no conductors, encara que això requereixi un pretractament específic del material. Les superfícies a recobrir per electrodeposició han de permetre el pas de corrent.
- Per obtenir un compòsit amb una quantitat determinada de partícules incorporades, la concentració de partícules al bany que es necessita en un procés *electroless* és menor que per a un procés d'electrodeposició.

D'altra banda, els principals inconvenients són:

- Baixa ductilitat.
- Elevat cost atès que el servei dels banys emprats és limitat per la generació de subproductes que no es poden eliminar i que perjudiquen l'eficiència del procés i les propietats dels dipòsits obtinguts.
- Baixa velocitat de deposició comparada amb l'electrodeposició.
- Requeriment d'un control analític del bany molt acurat. El procés *electroless* es dona a unes condicions de composició del bany, pH i temperatura molt acotades.
- Sensibilitat i vulnerabilitat dels canvis d'estructura i altres propietats a la temperatura de servei.

	NiP (10 - 11 wt.%P)	Ni Watts	Ni Sulfamat
Resistència mecànica / MPa	> 700	345 - 485	415 - 610
Duresa / HV <sub>0,1</sub>	480 - 500	130 - 200	170 - 230
Tensió interna / MPa	< 7	125 - 210	0 - 55

Taula 2.6. Comparació de les propietats mecàniques del níquel i el NiP (sense tractament tèrmic).



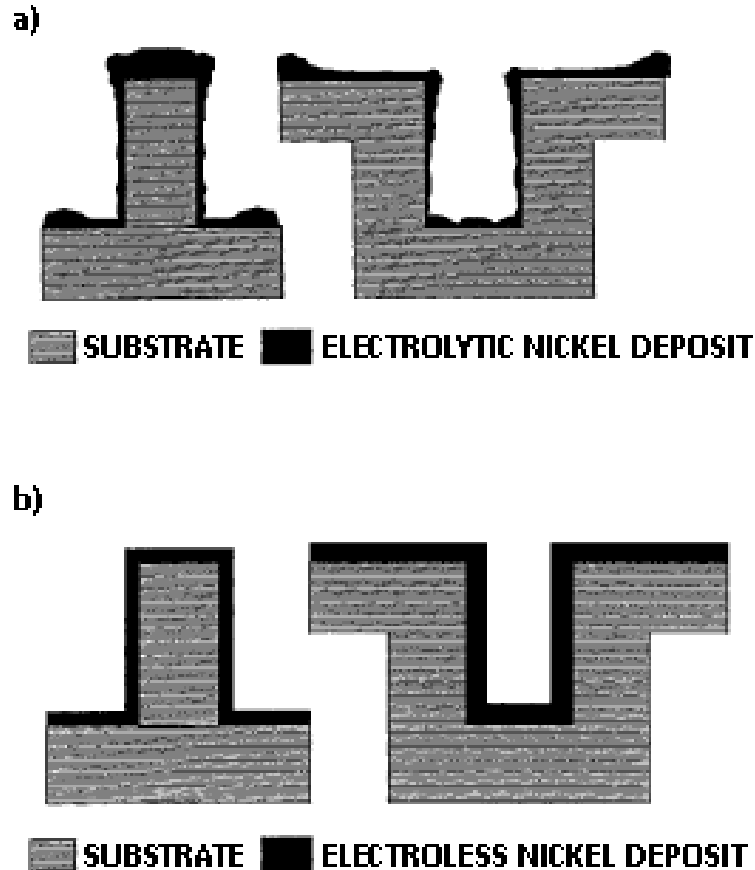


Figura 2.4. Recobriment i uniformitat de gruix d'un dipòsit a) electrodepositat i b) *electroless*. Imatge extreta de [152].

### 2.1.4 Aplicacions del NiP *electroless* i els seus compòsits

El níquel *electroless* s'utilitza principalment en aquelles aplicacions tecnològiques on es requereix un gruix uniforme, elevada duresa, resistència al desgast i a la corrosió o un coeficient de fricció determinat. Per les característiques del procés és especialment adequat per recobrir components de geometria complexa i grans superfícies, per a la reparació de recobriments malmesos i per millorar l'adhesió entre altres capes i el substrat. Les principals àrees d'aplicació les troba en les indústries petrolera, química, tèxtil, aeronàutica, de l'automòbil, electrònica, farmacèutica, de l'alimentació, etc. i alguns exemples concrets són: components de les vàlvules, bombes, juntes de canonades, tancs, intercanviadors de calor, filtres, impulsors, reactors, motllos per injecció, rodets, components de filadores, para-xocs, dissipadors de calor, engranatges, cilindres, pistons, components de satèl·lits i coets, turbines, motlles per a xocolata, components de la maquinària de processat dels aliments i d'encapsulament de medicaments, etc.

Els compòsits de NiP *electroless* tenen el mateix camp d'aplicació però ressaltant alguna propietat en particular, que estarà en funció del tipus de partícula incorporada. Així, es pot augmentar la vida útil dels motlles per a embotició, extrusió i injecció de plàstics si es

recobreixen amb NiP/SiC. Aquest mateix recobriment protegeix també contra la corrosió i l'abradió als components dels automòbils. El NiP/PTFE ofereix una superfície encara més antiadherent que el mateix NiP a motlles, vàlvules, components en instruments de precisió i, especialment, coixinets. I els compòsits de NiP/diamant són recobriments molt durs útils per a eines de tall o broques perforadores i que s'apliquen a superfícies on es requereix un perfil acurat i difícil d'obtenir per electrodeposició.

### ***El NiP com a alternativa al crom dur***

El crom dur va ser comercialitzat als anys 20 i té una gran aplicació en aquelles àrees on es requereix una protecció contra la corrosió i el desgast atesa la seva elevada duresa (800 – 1000 HV) i resistència a la corrosió. Per contra, és relativament fràgil i té una elevada tensió interna (>200 MPa), propietats que poden provocar el trencament del dipòsit, reduint la resistència a la corrosió dràsticament. El crom dur es pot obtenir des d'una solució d'àcid cròmic, d'aquí que el seu ús ha començat a estar molt restringit, fins i tot prohibit, en alguns sectors per raons mediambientals [153-171]. Per això el NiP i els seus compòsits es presenten com una bona alternativa al crom dur i perquè les seves propietats són molt competitives (Taula 2.7). El NiP és molt més dúctil que el crom dur, tot i que aquest últim presenta una elevada conductivitat tèrmica que permet dissipar ràpidament la calor causada per la fricció localitzada.

	<b>NiP (10 – 11 wt.%P)</b>	<b>Cr dur</b>
Punt de fusió / °C	890	1610
Tensió interna sobre acer / MPa	<7	200 – 300
Resistivitat elèctrica / $\mu\Omega\text{m}$	0,90	0,14 – 0,66
Conductivitat tèrmica / $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	8	67
Mòdul d'elasticitat / GPa	200	100 – 200
Elongació / %	1 – 1,5	<<0,1
Coefficient d'expansió tèrmica / $10^{-6}\text{K}^{-1}$	12	6
Adherència / MPa	300 – 400	Bona
Resistència mecànica / MPa	>700	<200
Duresa / $\text{HV}_{0,1}$	480 – 500*	800 – 1000
Coefficient de fricció	0,13	0,16
Índex Taber de resistència al desgast / $\text{mg}(10^3\text{cicles})^{-1}$	15 – 20**	2 – 3

Taula 2.7. Comparació de les propietats dels dipòsits de crom dur i de NiP [155]. \*1100 després d'un tractament tèrmic. \*\*2 – 9 després d'un tractament tèrmic.

## 2.2 Objectius específics del capítol

Els objectius proposats en aquest capítol de treball experimental són:

- L'obtenció de recobriments compòsits de NiP amb partícules ceràmiques nanomètriques per deposició sense pas de corrent o *electroless*.
- La caracterització de la composició, l'estructura, la morfologia i les propietats de duresa, resistència a la corrosió i al desgast dels dipòsits obtinguts.
- L'estudi de la influència de la naturalesa de la partícula i de la seva mida tant en el procés de codeposició com en les característiques del dipòsit.
- L'estudi de l'efecte de l'addició de fluorosurfactants sobre el procés de codeposició i les propietats dels dipòsits obtinguts.

## 2.3 Procediment experimental

### 2.3.1 Obtenció dels dipòsits. Composició del bany

Per donar-li una aplicació directa als dipòsits obtinguts s'ha escollit un bany comercial de níquel *electroless*, el Niklad 767 de MacDermid Española S.A., ja que permet l'obtenció de recobriments NiP contrastats i amb unes propietats definides. Segons les especificacions tècniques, a partir d'aquest electròlit s'obtenen recobriments de NiP brillants, uniformes i amb un contingut mitjà en fòsfor a una velocitat elevada de deposició d'entre 15 i 23  $\mu\text{m h}^{-1}$  [172].

D'altra banda, els resultats obtinguts amb aquest electròlit han plantejat la possibilitat d'estudiar la deposició emprant un bany no comercial i formulat amb els mínims components necessaris per dur a terme el procés *electroless*. Per tal que es doni la deposició de NiP, la composició del bany ha de comptar, com a mínim, amb una sal de níquel i un agent reductor, un estabilitzant (p. ex. nitrat de plom) i un complexant (p. ex. àcid làctic) [81]. Aquest nou electròlit ha de permetre l'estudi sistemàtic de la influència de diferents paràmetres sobre les propietats dels dipòsits.

La Taula 2.8 resumeix els components principals dels dos electròlits emprats. Les sals utilitzades en la formulació del bany simple han estat: sulfat de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hipofosfit de sodi ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i nitrat de plom ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

Composició / $\text{g L}^{-1}$	Niklad 767		Bany simple
	Marge	Òptim	
Ni(II)	5,4 – 6,3	6,0	6,7
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	27 – 33	30	15
Àcids orgànics		*	–
Additius		*	–
Àcid làctic		–	25
Pb(II)		–	2 ppm

Taula 2.8. Composició del bany Niklad 767 (MacDermid Española, S.A.) i del bany simple per a l'obtenció de NiP *electroless*. \*Dades protegides [172].

#### 2.3.1.1 Addició de les partícules per a l'obtenció dels compòsits

Les partícules ceràmiques escollides per a la preparació dels compòsits de NiP per *electroless* són de carbur i de nitrur de silici. L'interès principal rau en la utilització de partícules de mida nanomètrica però, per estudiar l'efecte de la mida de partícula i a mode comparatiu, s'han preparat també els corresponents compòsits amb partícules de mida

micromètrica. Les característiques de les partícules es resumeixen a la Taula 2.9 i la seva caracterització i del seu comportament en suspensió s'ha discutit al capítol 1.

Partícula	Diàmetre / $\mu\text{m}$		Concentració / $\text{gL}^{-1}$
	Segons proveïdor	Experimental	
micro-SiC	2,0	0,743	5 - 30
nano-SiC	0,030	0,113	
micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,6	0,795	
nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,030	0,102	

Taula 2.9. Tipus, mida i concentració de les partícules emprades en aquest estudi. Mida mitjana de partícula determinada experimentalment per difracció làser en suspensions en Niklad (capítol 1).

### 2.3.1.2 Addició de tensioactius

El procés de deposició s'ha repetit en presència de tres fluorosurfactants (FS) (Taula 2.10). Les concentracions utilitzades per cada fluorosurfactant s'han escollit segons el rang habitualment emprat en d'altres processos industrials similars [173].

Nomenclatura	Família	Concentració / $\text{mg}(\text{g partícula})^{-1}$
Aniònic	fluoroalquilsulfonat de sodi	0,2; 1
Catiònic	fluoroalquilclorur d'amoni	0,2; 1
No iònic	fluoroalquilpolioxietilè	1; 2

Taula 2.10. Tipus de fluorosurfactants (Lodyne S, Ciba Specialty Chemicals Corporation) emprats en aquest treball.

### 2.3.2 Obtenció dels dipòsits. Mode d'operació

En tots els casos s'ha treballat amb 250 cm<sup>3</sup> de dissolució utilitzant un erlenmeyer com a reactor químic i emprant simultàniament l'agitació magnètica i el bombolleig per aire com a mètodes d'agitació, que es mantenen durant tot el procés de deposició (Figura 2.5). El temps de deposició ha estat entre 20 i 70 min, segons els casos, que ha permès obtenir dipòsits amb un gruix entre 5 i 30  $\mu\text{m}$ . Atès que hi ha una disminució del pH per la reacció global del procés i que l'elevada temperatura de treball provoca l'evaporació del bany, s'ha controlat periòdicament el pH (ajustant-lo amb amoníac), la temperatura i el volum del bany (Taula 2.11). Com que no es treballa en continu i els reactius es van consumint, entre un dipòsit i el següent es determina volumètricament la concentració de Ni(II) (amb EDTA) i de l'hipofosfit sòdic (amb iode-tiosulfat, per diferència) per tal de dur el control analític

del bany, tot addicionant la quantitat necessària de cada component per tal d'ajustar les concentracions de l'electròlit a les inicials.

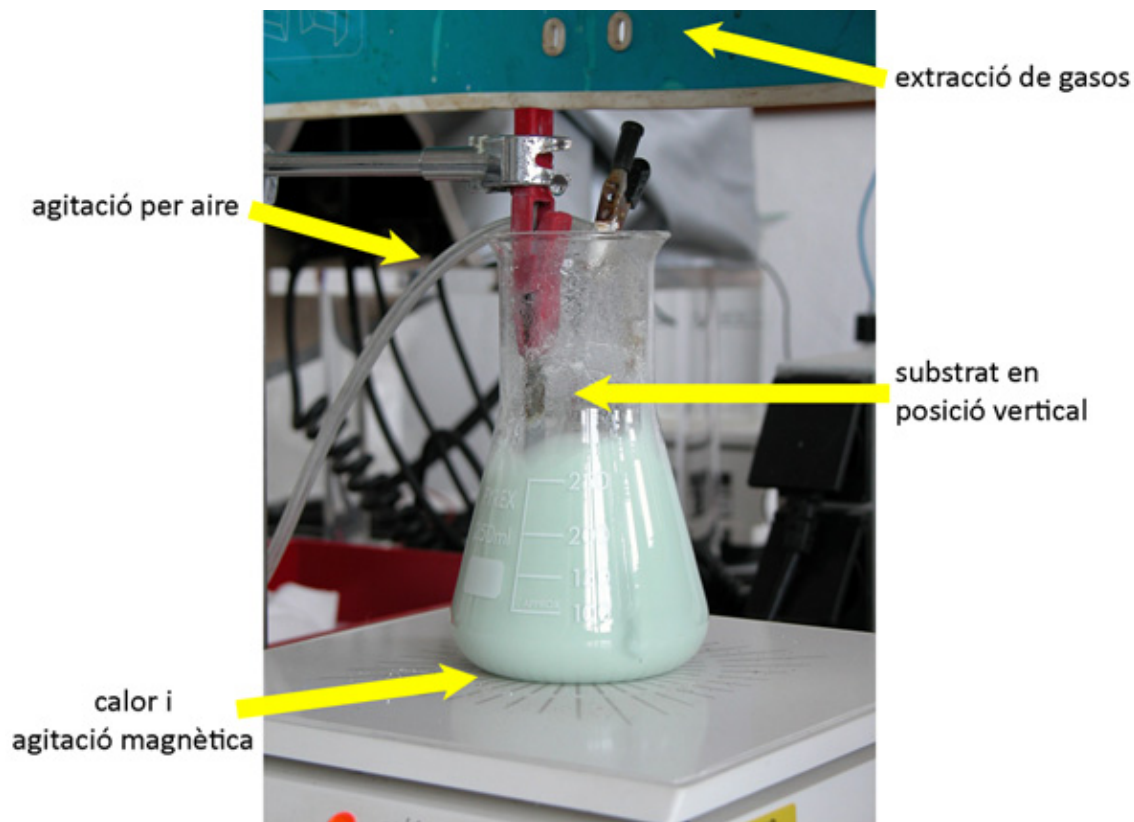


Figura 2.5. Muntatge experimental per a l'obtenció dels dipòsits.

Condicions de treball		
	Marge	Òptim
Temperatura / °C	82 – 93	88
pH	4,5 – 5,2	4,8
Relació A/V / dm <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	0,25 – 3,68	2,5

Taula 2.11. Condicions de treball per a l'obtenció de NiP *electroless*.

### 2.3.2.1 Preparació de les suspensions

Les partícules s'han utilitzat sense cap pretractament i s'han mantingut en suspensió en el bany mitjançant agitació magnètica durant 30 minuts abans d'iniciar la deposició amb la finalitat de dispersar i homogeneïtzar la suspensió.

Quan s'ha treballat amb presència de tensioactius, les partícules s'han mantingut en suspensió aquosa i amb la quantitat de FS adequada amb agitació magnètica durant 1 h abans de ser adicionades al bany (en aquest cas s'ha treballat amb el bany no comercial de composició senzilla) i a continuació s'ha procedit de la mateixa manera abans descrita.

### *2.3.2.2 Preparació del substrat*

En tots els casos s'ha utilitzat el ferro com a substrat. S'han utilitzat diferents geometries<sup>3</sup>, però sempre s'ha mantingut la relació entre la superfície a recobrir i el volum del bany entre 1,3 i 2 dm<sup>2</sup>L<sup>-1</sup>, paràmetre crític del procés *electroless* (relació A/V a la Taula 2.8). Els substrats es posicionen verticalment per afavorir que el contacte del bany amb cadascuna de les cares a recobrir sigui tan homogènia com sigui possible.

La preparació del substrat inclou etapes de neteja, desgreixatge, decapat i activació [174-176]. Després de la deposició, especialment en l'obtenció dels compòsits, les mostres s'esbandeixen, es netegen amb aigua en ultrasons durant 5 minuts per assegurar que la superfície queda neta i sense partícules adherides i s'assequen amb aire.

### *2.3.2.3 Tractament tèrmic*

Per tal d'analitzar els efectes d'un tractament tèrmic sobre les propietats dels dipòsits obtinguts, algunes mostres s'han escalfat durant 1 h a 400 °C. No s'ha utilitzat cap tipus d'atmosfera especial durant el tractament tèrmic per tal de representar fidelment la pràctica industrial més comuna.

## **2.3.3 Caracterització dels dipòsits**

### *2.3.3.1 Morfologia, estructura i composició*

Les tècniques emprades per a la caracterització de la morfologia, l'estructura i la composició dels dipòsits són similars a les que s'han emprat per a la caracterització de les partícules (capítol 1).

La morfologia s'ha examinat per microscòpia electrònica (SEM) i de feix d'ions focalitzat (FIB).

El contingut en fòsfor i de partícules s'ha determinat per EDS.

S'han dut a terme anàlisis de XRD per determinar l'estructura dels dipòsits.

---

<sup>3</sup> Hull: 40 mm × 40 mm × 0,5 mm. Per duresa i desgast: 75 mm × 20 mm × 2 mm.

La rugositat s'ha avaluat per interferometria de llum blanca i s'expressa com *rms* (de l'anglès *root mean square*). La rugositat es calcula amb l'Equació 2.3 simplificada on  $Z(x)$  és la funció que descriu el perfil d'alçades al llarg d'un eix  $x$  de longitud  $l$ .

Equació 2.3.

$$rms = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

La velocitat de deposició s'ha controlat mitjançant les mesures de gruix del dipòsit per fluorescència de raigs X (XRF).

### 2.3.3.2 Duresa

La duresa Vickers o microduresa ( $HV$ ) utilitza una piràmide de base quadrada de diamant per generar una empremta sobre el material a estudiar. El valor de la duresa es determina a partir de les diagonals de l'empremta segons l'Equació 2.4 on  $F$  és la força o càrrega aplicada, expressada en kgf, i  $d$  és la mitjana aritmètica de les dues diagonals mesurades, expressada en mm (Figura 2.6). Es pot expressar  $HV$  en unitats SI segons l'Equació 2.5.

Equació 2.4.

$$HV (HV) = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2}$$

Equació 2.5.

$$HV (MPa) = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2}$$



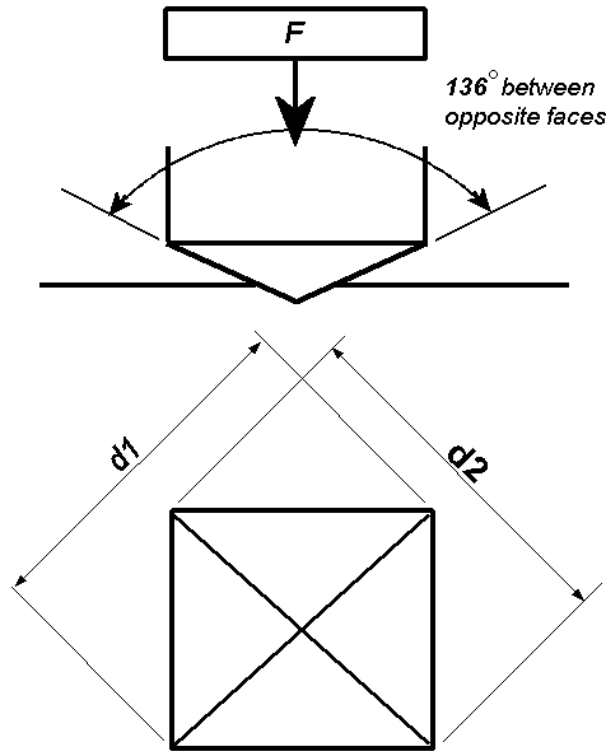


Figura 2.6. Mesura de les diagonals d'una empremta Vickers. Imatge extreta de [177].

En aquest treball s'ha determinat la microduresa Vickers sota 100 g de càrrega aplicada durant 15 s, donant com a resultat la mitjana aritmètica de 8 mesures.

### 2.3.3.3 Resistència al desgast i fricció

Els assaigs de resistència al desgast s'han dut a terme emprant un tribòmetre tipus *pin-on-disc*. Es basa en el fregament d'una mostra contra una superfície, en aquest cas abrasiva, amb l'avantatge que l'equip utilitzat permet enregistrar el coeficient de fricció durant l'assaig (Figura 2.7a). Tant el *pin* com el disc poden ser l'objecte d'estudi, però en aquest treball el *pin* és la mostra que es desgasta front un disc de SiC (Figura 2.7b). La resistència al desgast es determina com la massa perduda després d'un determinat temps d'assaig.

El fet de treballar amb dipòsits implica una gran limitació ja que es desgasten ràpidament. Segons el cas, la pèrdua total del recobriment pot implicar una diferència de massa indetectable. A més, cal sumar a aquesta limitació la dificultat per obtenir un dipòsit sobre un *pin* de mida tan reduïda, fet que ha obligat a modificar-lo utilitzant fragments de  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> de mostres recobertes que s'adhereixen a la seva base. Al disc s'hi ha enganxat un paper de SiC i se l'ha fet girar a una velocitat constant de 5 rpm i sota una càrrega de 3 N. El diàmetre del recorregut del *pin* és de 60 mm. El coeficient de fricció s'ha mesurat contínuament durant cada assaig. Després de 75 cicles s'ha aturat l'assaig i s'han examinat els camins de desgast.

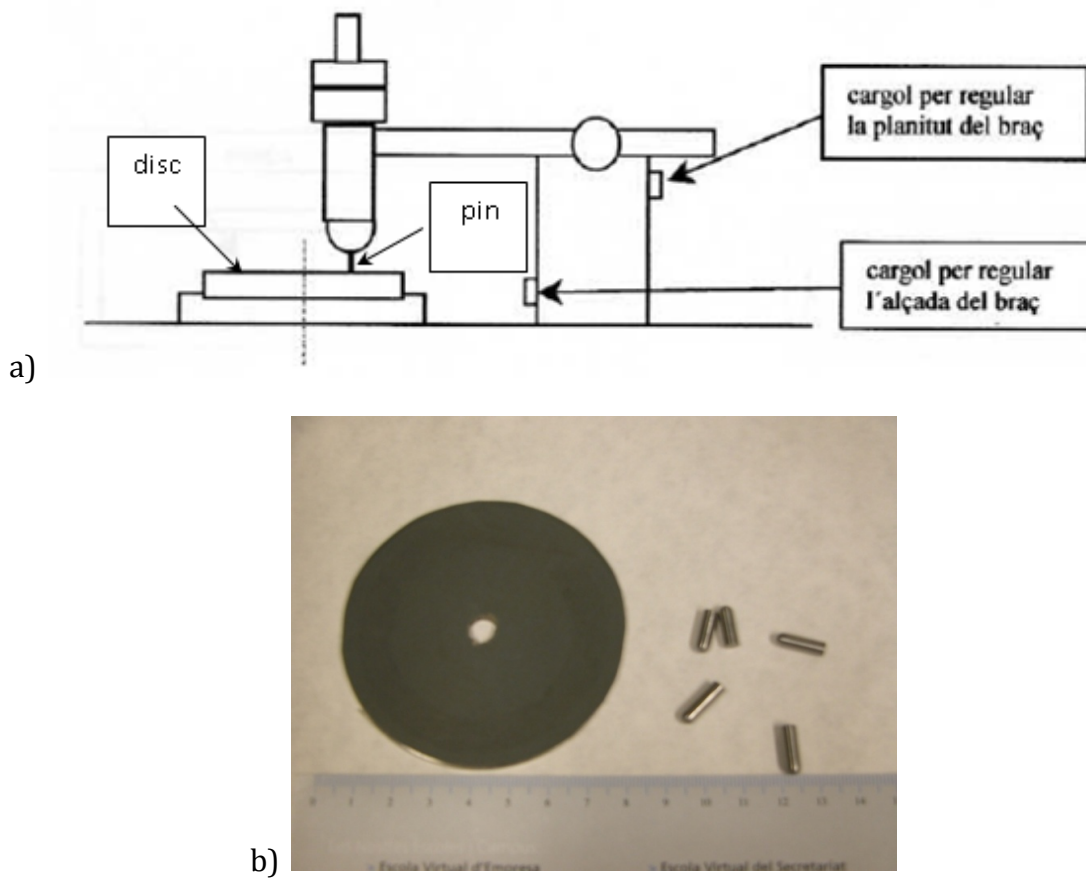


Figura 2.7. a) Esquema de l'equip *pin-on-disc* emprat en assaigs de resistència al desgast abrasiu. b) Pins i disc utilitzats.

Es plantegen dos tipus d'assaig, utilitzant sempre un paper abrasiu nou per a cada un d'ells (basat en [178]):

- *Assaig curt*: consisteix en dur a terme tres assaigs en tres mostres d'una mateixa peça i fer-ne la mitjana. El paper utilitzat és de gra 220.
- *Assaig llarg*: una mateixa peça sotmesa a deu assaigs consecutius, entre els quals es determina el desgast que la mostra ha experimentat durant cada un d'ells. El paper utilitzat es menys abrasiu, de gra 1000.

La massa perduda després d'aquest temps es mesura en una balança analítica amb precisió de  $10^{-5}$  g. En tots els casos i per obtenir la màxima precisió, es neteja la mostra amb aigua i en ultrasons durant un minut i s'asseca abans de cada pesada. De cada valor se'n dóna la mitjana aritmètica de 3 mesures.

### 2.3.3.4 Resistència a la corrosió. Paràmetres electroquímics

Els assaigs electroquímics per analitzar la resistència a la corrosió s'han dut a terme en una cel·la electroquímica convencional de tres elèctrodes connectada a un potenciostat i a un analitzador de freqüències. El medi de treball ha estat una solució no desairejada de NaCl 3,5 %, que es manté sota condicions estacionàries d'agitació durant tot l'assaig, i s'han emprat els següents elèctrodes:

- Elèctrode de treball: cadascun dels dipòsits obtinguts.
- Elèctrode auxiliar: espiral de platí.
- Elèctrode de referència: Ag/AgCl/NaCl (1M) ( $E = 0,222$  V). Tots els potencials que s'expressin estan referits a aquest.

Cadascun dels assaigs ha constatat de quatre etapes:

1. Els dipòsits obtinguts han estat en contacte amb la solució a circuit obert durant 3 h per tal de determinar el potencial de corrosió ( $E_{corr}$ ).
2. A continuació s'ha determinat la resistència a la polarització lineal ( $R_p$ ) a  $0,05$  mVs<sup>-1</sup>.
3. Mitjançant l'espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS) s'han obtingut espectres a partir del  $E_{corr}$  i en un rang de freqüències des de  $2 \cdot 10^5$  Hz fins a  $10^{-3}$  Hz. S'ha determinat la resistència total ( $R_{TOT}$ ) a partir de l'ajust de la corba EIS a un semi-cercle i s'ha comparat amb la  $R_p$ .
4. Finalment, es realitza un escombrat potenciodinàmic des de  $E_{corr} - 0,25$  fins a  $E_{corr} + 0,4$  V a una velocitat d'escombrat de  $0,167$  mVs<sup>-1</sup> amb l'objectiu de trobar els pendents de Tafel per calcular la densitat de corrent de corrosió ( $j_{corr}$ ) i veure el comportament anòdic/catòdic dels materials obtinguts.

## 2.4 Resultats

### 2.4.1 Dipòsits obtinguts a partir de l'electròlit comercial

#### 2.4.1.1 Composició

Els dipòsits de NiP obtinguts des d'un bany comercial tenen un contingut en fòsfor mitjà entre 6 i 8 wt%, i s'obtenen a una velocitat de deposició de  $\sim 20 \mu\text{m h}^{-1}$ . La incorporació de les partícules no modifica la composició dels dipòsits i el contingut en fòsfor es manté però la velocitat de deposició es redueix lleugerament de 20 a  $18 \mu\text{m h}^{-1}$ .

La Figura 2.8a mostra la incorporació de partícules al dipòsit de NiP en funció de la seva concentració al bany. Per una concentració determinada, la quantitat de partícules micro-SiC incorporades augmenta amb la mida de partícula. Per una mida de partícula determinada, la codeposició augmenta fins arribar a una quantitat estacionària entre 10 i  $20 \text{ g L}^{-1}$  i després disminueix. A concentracions elevades, la distància entre partícules en suspensió disminueix i s'afavoreix la seva aglomeració i sedimentació. De fet, això fa que no es conegui realment la concentració de partícules en suspensió, de manera que no s'ha representat la dada corresponent a  $30 \text{ g L}^{-1}$ . La incorporació de partícules micro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i nano-SiC és menor però uniforme a totes les concentracions mentre que el nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> té una incorporació molt reduïda.

Aquesta manera "clàssica" de representar les dades en funció del percentatge d'incorporació en massa pot conduir a una interpretació errònia dels resultats perquè no té en compte la mida de la partícula i per això s'ha utilitzat també la representació en base a la densitat de partícules incorporades (Figura 2.8b) [131]. Les densitats s'han calculat a partir de la mida de partícula en suspensió en el bany, determinada experimentalment per difracció làser (capítol 1), i sota l'aproximació de considerar la suspensió com un sistema monodispers de partícules esfèriques. D'aquest tipus de representació se n'extreuen unes conclusions diferents a les anteriorment indicades: s'observa una densitat de partícules incorporades superior a la densitat de partícules al bany en tots els casos, fins i tot en el de les nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'eficiència de la codeposició (relació entre la densitat de partícules en el dipòsit i en el bany) augmenta a mesura que la mida de partícula disminueix, tal com també han observat altres autors [131].

En comparar la densitat de partícules de mida micromètrica incorporades al dipòsit, s'ha observat que la codeposició depèn de la mida, però no de la naturalesa química de les partícules. Les nanopartícules, en canvi, tot i tenir una mida mitjana semblant, presenten una densitat d'incorporació molt diferent. En aquest cas la codeposició està més relacionada amb la naturalesa de la partícula que no pas amb la mida de les mateixes. La codeposició de carbur de silici amb metalls s'ha estudiat extensivament, principalment en electrodeposició [43, 179], però també en processos *electroless* [180]. En aquests treballs

es descriu que la superfície del SiC està sempre parcialment oxidada i recoberta per una capa d'òxid de silici. Qui determina el comportament en el procés de codeposició és la relació entre la part hidrofòbica (SiC) i la hidrofílica (SiO<sub>2</sub>) d'una partícula, tenint en compte que la incorporació de SiO<sub>2</sub> està més limitada que la del SiC [40, 181]. Per exemple, la presència d'aquesta capa prima d'òxid a la superfície del SiC redueix o inhibeix la codeposició de les partícules amb el níquel en un bany Watts [43]. En el nostre cas, les anàlisis d'XPS han revelat que la superfície de les nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i la de les nano-SiC estan oxidades, però que els productes d'oxidació són de naturalesa diferent en cada cas (capítol 1).

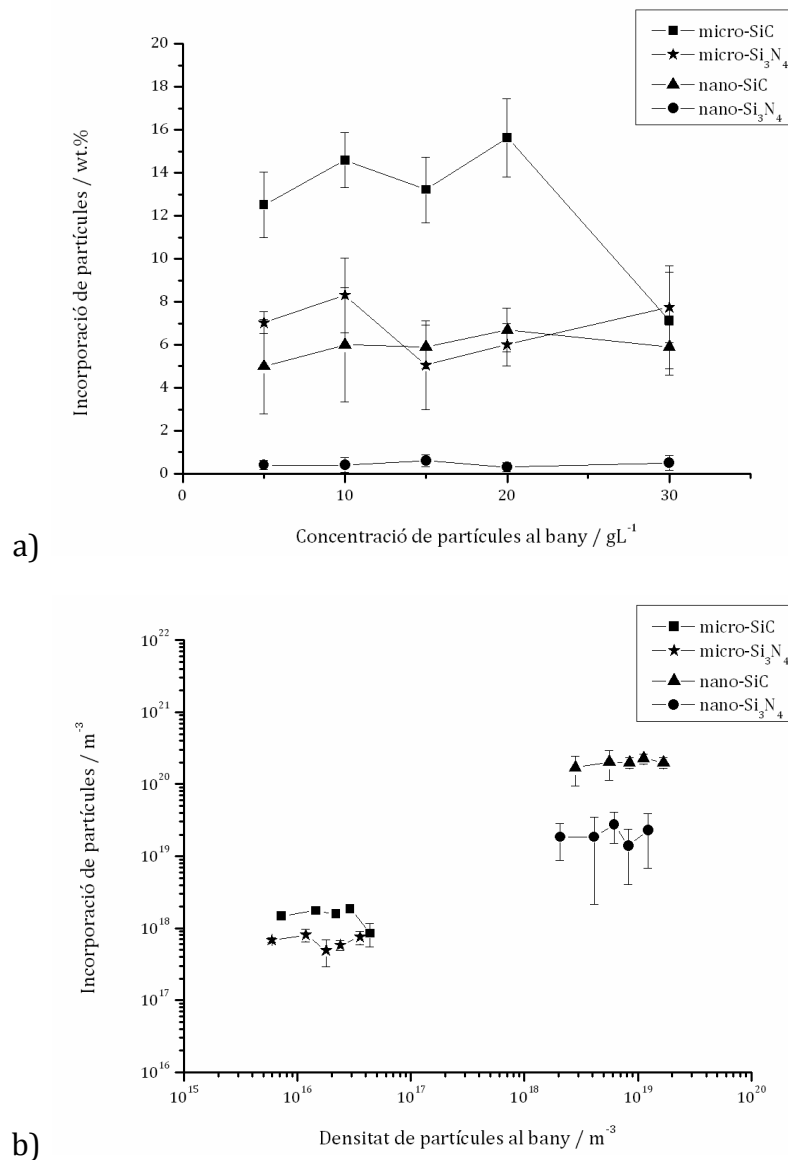


Figura 2.8. Incorporació de partícules al dipòsit en funció de la seva concentració en el bany. Resultats expressats en: a) percentatge en massa i b) densitat en nombre de partícules.

### 2.4.1.2 Morfologia

Les partícules s'incorporen bé a la matriu de NiP, amb una distribució uniforme al llarg de tot el gruix del dipòsit (Figura 2.9). Les imatges obtingudes pel NiP/nano-SiC són similars a les que es poden observar en d'altres treballs [182]. Quan aquests mateixos dipòsits s'han observat amb un FIB, que permet una resolució major, s'ha vist que s'han incorporat algunes nanopartícules individuals (30 nm) però que la majoria ho han fet com a agregats de 140 nm de diàmetre mínim (Figura 2.10a). Aquest mateix microscopi ha servit per observar unes poques agrupacions de partícules a la secció del dipòsit de NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 2.10b).

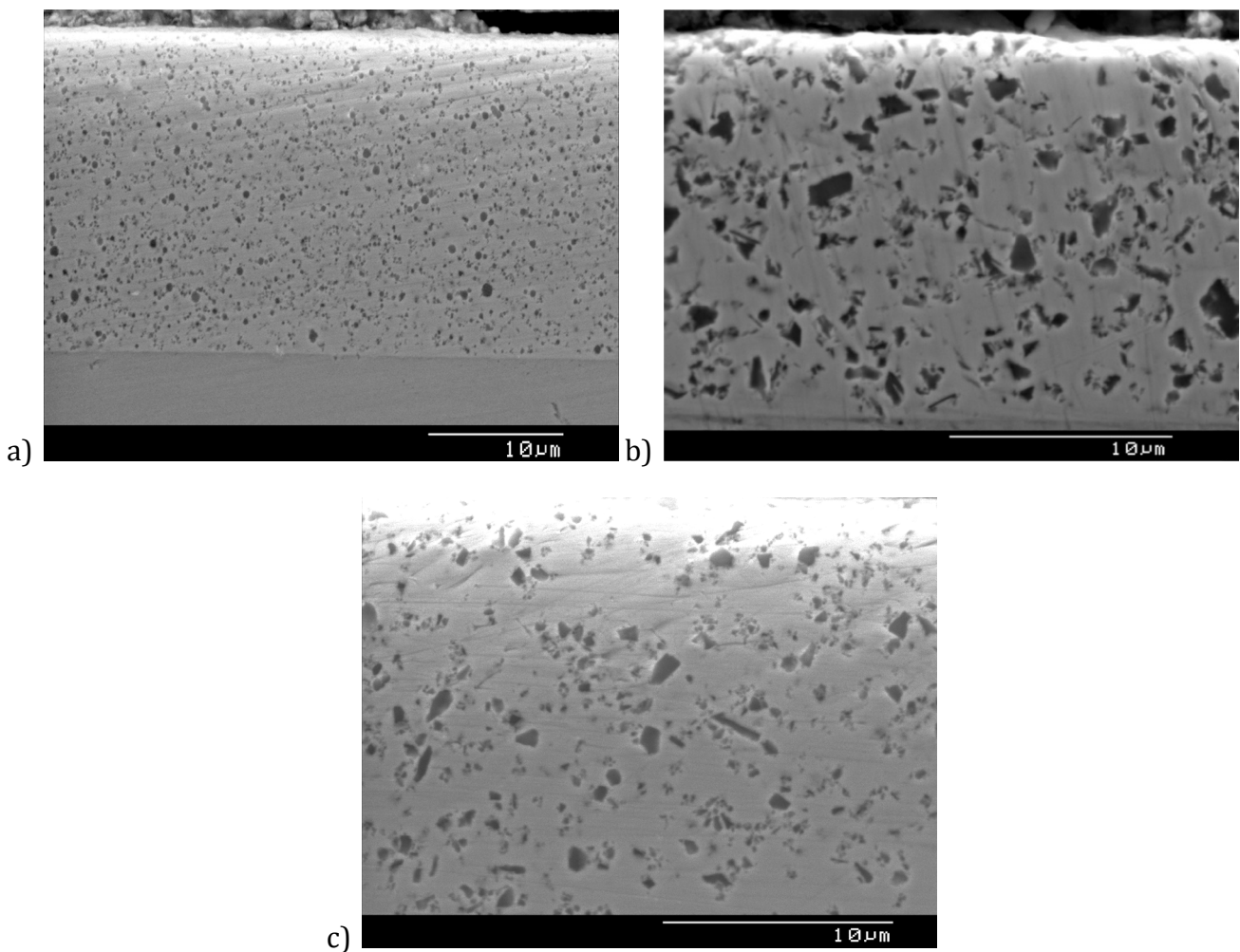


Figura 2.9. Imatges de SEM de la secció dels dipòsits de: a) NiP/nano-SiC (6 wt.%), b) NiP/micro-SiC (11 wt.%), c) NiP/micro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (8 wt.%).

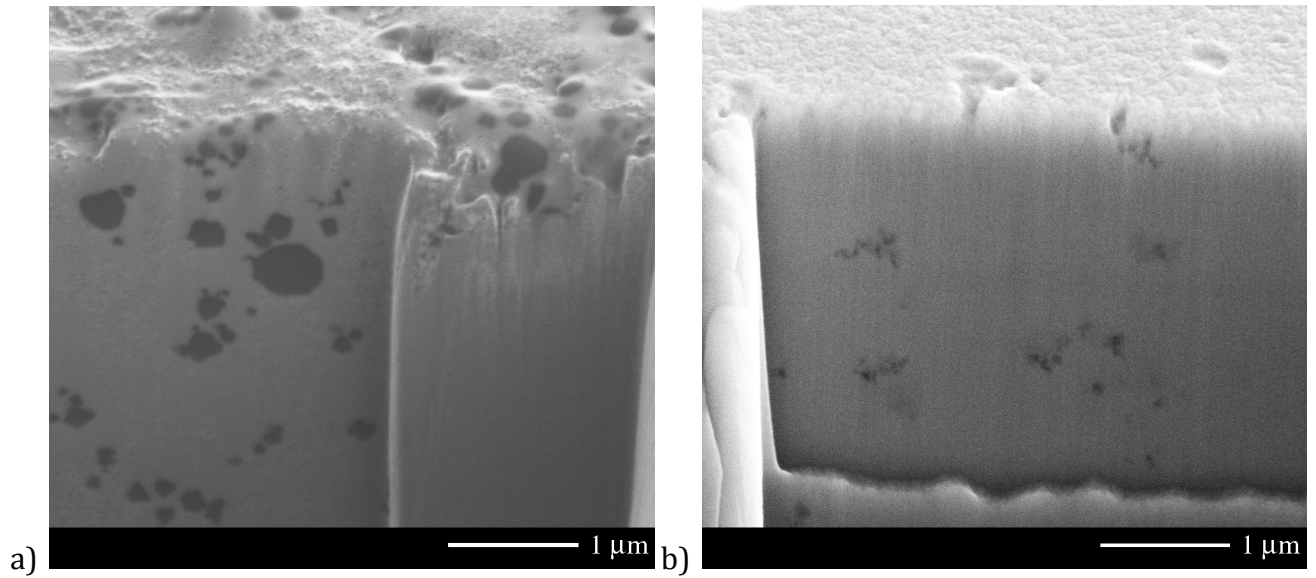


Figura 2.10. Imatges FIB de: a) NiP/nano-SiC i b) NiP/nano- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Seccions creades per bombardeig iònic.

La morfologia de la superfície dels compòsits NiP/micro-SiC i NiP/nano-SiC denota el diferent comportament entre les micro- i les nanopartícules (Figura 2.11). La distribució de partícules a la superfície és uniforme però la seva morfologia és molt diferent: la matriu de NiP forma una estructura nodular quan s'incorporen partícules de nano-SiC.

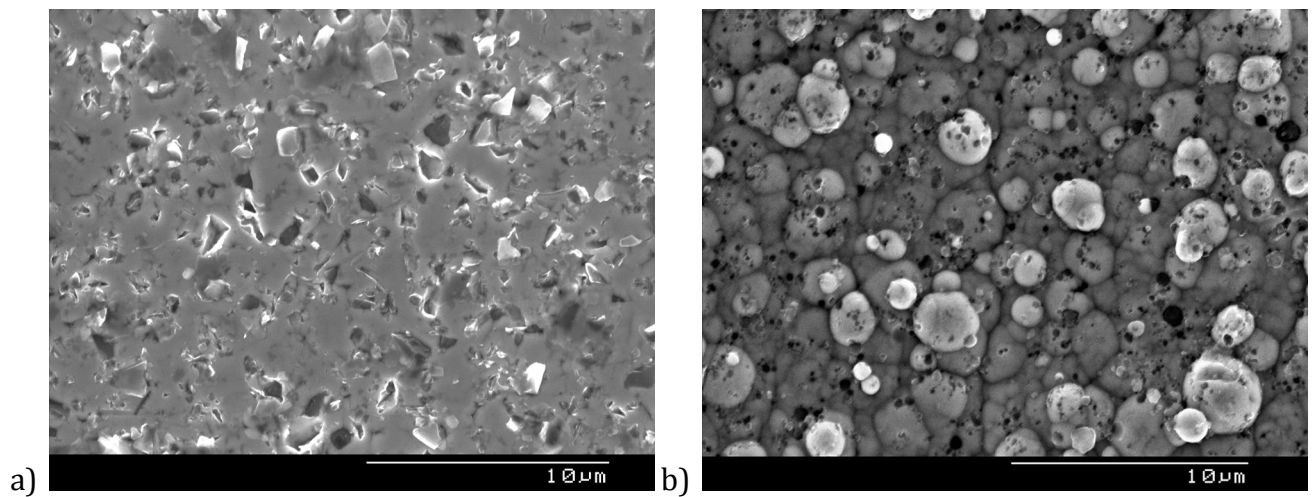


Figura 2.11. Morfologia de la superfície dels dipòsits de: a) NiP/micro-SiC i b) NiP/nano-SiC.

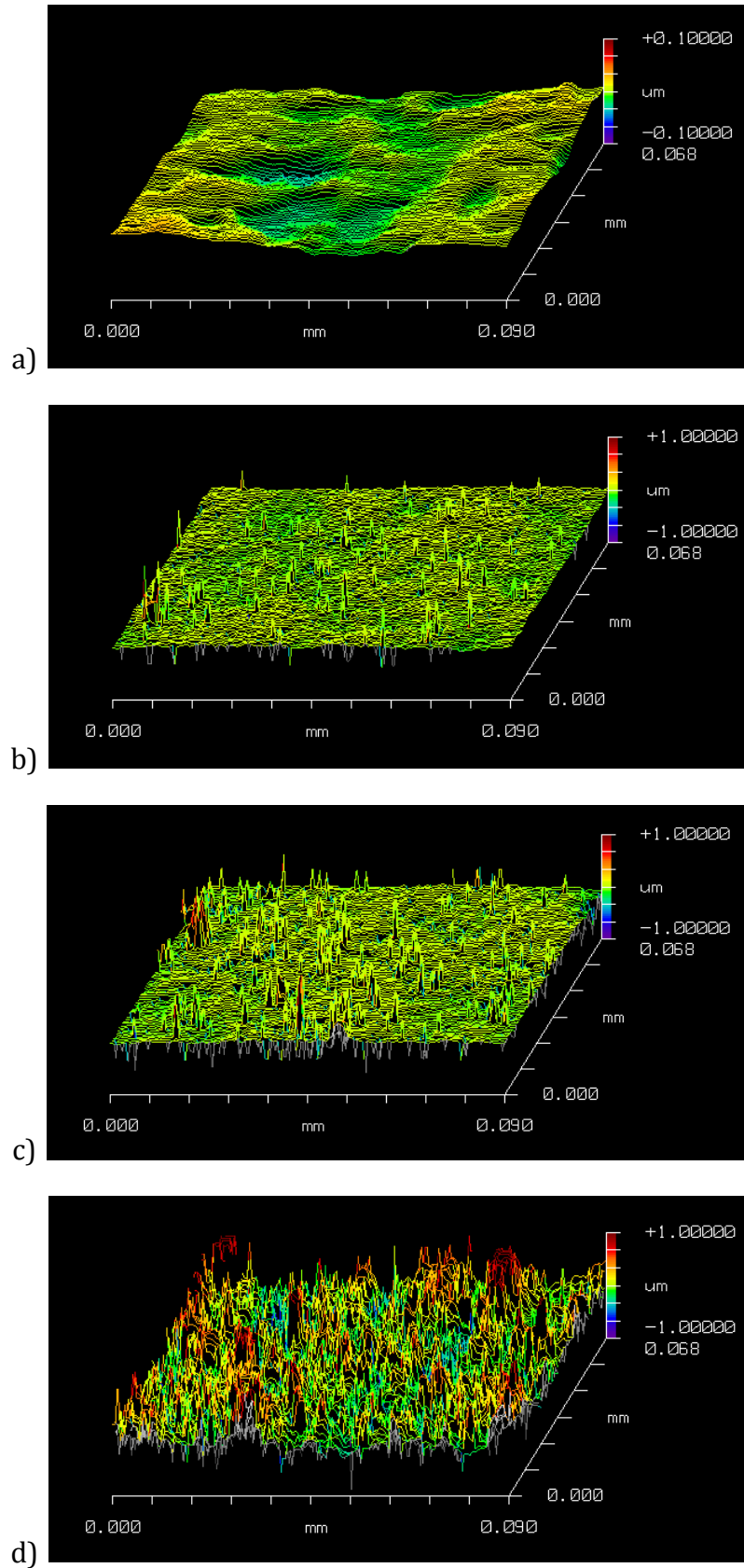


Figura 2.12. Perfils topogràfics d'interferometria de llum blanca de dipòsits obtinguts a partir d'un bany comercial: a) NiP (canvi d'escala), b) NiP/micro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (8,4 wt.%), c) NiP/micro-SiC (7,4 wt.%), d) NiP/nano-SiC (5,9 wt.%)



La incorporació de partícules a la matriu de NiP sempre modifica les característiques del dipòsit, en termes de brillantor i rugositat. Un primer increment en la rugositat ve generat per les partícules parcialment incorporades a la matriu. Així, les partícules amb una morfologia més angular i polièdrica donen una rugositat més elevada al dipòsit que les partícules esfèriques [180]. Els dipòsits de NiP obtinguts a partir del Niklad tenen un acabat brillant i una rugositat d'uns 10 nm (Figura 2.12a). Després de la incorporació de les partícules, la superfície esdevé mat i rugosa, amb unes característiques en funció de la quantitat i tipus de partícules incorporades. Amb les partícules de mida micromètrica la rugositat respecte el NiP augmenta, però els valors de *rms* es mantenen a ~85 – 170 nm independentment del contingut en partícules del compòsit (Figura 2.12b,c). La rugositat més elevada s'ha obtingut amb la incorporació de les partícules nano-SiC, a causa dels nòduls que es generen a la superfície, tot assolint valors de fins a 270 nm (Figura 2.12d).

L'aparició d'aquestes formes esferoïdals ja s'ha observat en altres casos on s'incorporaven partícules de mida micromètrica [117] però també en la deposició del NiP sense partícules [81], i s'ha relacionat amb un augment del *pH* del bany i una disminució del contingut en fòsfor de l'aliatge [183, 184]. En aquesta tesi, però, el *pH* del bany s'ha mantingut constant (control periòdic) i el contingut en fòsfor no s'ha vist afectat per la presència de les partícules. Per tant, l'aparició d'aquests nòduls s'atribueix a algun canvi en el mecanisme de creixement promogut per la incorporació de les nanopartícules. Això ha promogut un estudi paral·lel sobre la morfologia i el creixement dels dipòsits i els resultats obtinguts es discuteixen més endavant.

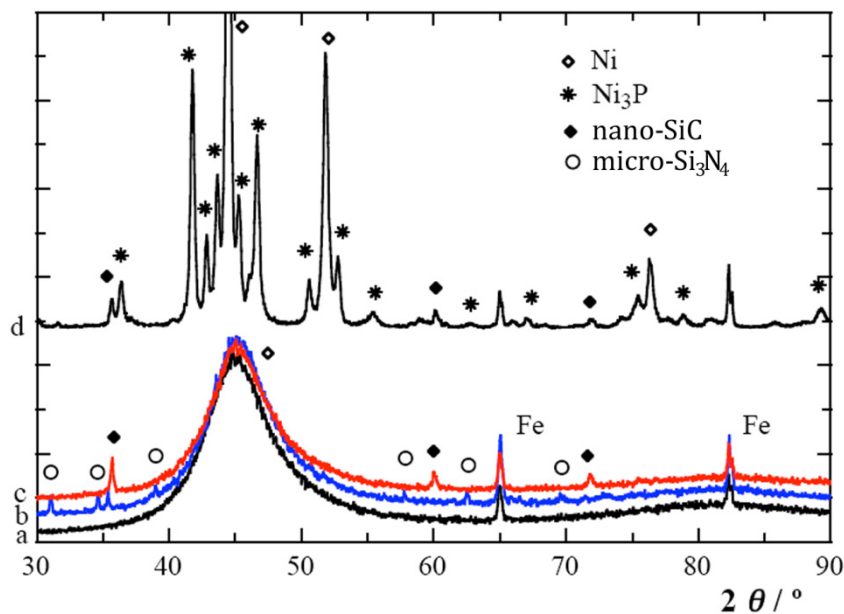


Figura 2.13. Diffractograms de raigs X corresponents als dipòsits a) NiP, b) NiP/micro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (8 wt.%), c) NiP/nano-SiC (6,5 wt.%) i d) l'anterior després d'un tractament tèrmic.

### 2.4.1.3 Estructura

A partir dels difractogrames de raigs X s'ha observat que la incorporació de partícules no afecta l'estructura de la matriu de NiP (Figura 2.13). La mida de gra mitjana, calculada mitjançant l'equació de Debye – Scherrer, és de 3 nm. Després d'un tractament tèrmic a 400 °C durant 1 h, el difractograma mostra uns pics ben definits corresponents a la matriu cristal·lina de NiP, a l'aparició de la fase Ni<sub>3</sub>P i a les partícules incorporades [78, 80]. La mida de gra després del tractament tèrmic augmenta a causa del procés de cristal·lització, assolint uns 25 – 30 nm.

### 2.4.1.4 Duresa, resistència al desgast i fricció

Els dipòsits de NiP tenen una duresa de 511 HV, valor similar als obtinguts en altres treballs per a dipòsits amb un contingut similar de fòsfor (Taula 2.12) [76, 185], i augmenta amb la incorporació de les partícules ceràmiques i també amb el tractament tèrmic. S'ha observat que es requereix un contingut en partícules micro-SiC molt superior al de les nano-SiC per proporcionar la mateixa duresa al compòsit. Si es té en compte la densitat d'incorporació de partícules, el dipòsit de NiP/nano-SiC té una densitat de partícules ( $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ) molt més elevada que el de NiP/micro-SiC ( $\sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) i, per tant, es pot esperar una duresa més elevada.

Els resultats obtinguts per la resistència al desgast estan en concordança amb els de duresa ja que, en comparació amb el dipòsit de NiP, la presència de les partícules augmenta la resistència al desgast i disminueix la massa perduda durant l'assaig tant abans com després d'un tractament tèrmic (Taula 2.12). Però, a diferència de la duresa, els millors resultats no s'han obtingut pel compòsit amb la densitat d'incorporació de partícules més elevada sinó que és el NiP/micro-SiC el dipòsit que ha presentat la resistència al desgast més elevada. Per tant, la resistència al desgast està relacionada amb algun altre factor a més de la duresa o la quantitat de partícules incorporades.

	Duresa / HV <sub>0,1</sub>		Δmassa / mg	
	Sense t.t.	Amb t.t.	Sense t.t.	Amb t.t.
<b>NiP</b>	511±22	850±31	8,36±2,14	4,10±1,58
<b>NiP/micro-SiC (13 wt.%)</b>	600±30	1020±38	5,21±1,84	2,02±0,77
<b>NiP/nano-SiC (6 wt.%)</b>	590±46	1075±46	6,32±2,67	3,22±0,54

Taula 2.12. Microduresa Vickers i pèrdua de massa durant un assaig de desgast de diferents dipòsits de NiP i compòsits de NiP obtinguts a partir d'un bany comercial. t.t.: tractament tèrmic.

Les partícules de mida micromètrica polièdriques proporcionen un acabat superficial més abrasiu que és més resistent al desgast que la superfície amb morfologia nodular del compòsit NiP/nano-SiC. D'altra banda, l'efecte de la rugositat de la mostra és més

pronunciat durant els primers cicles de l'assaig de desgast i, superada aquesta primera etapa, d'altres factors com ara l'adhesió entre les partícules i la matriu o la formació de capes d'òxid són qui determinen el comportament de desgast del material.

La Figura 2.14 mostra la variació del coeficient de fricció (COF) enregistrat durant els assaigs de resistència al desgast. El COF varia inicialment perquè durant els primers cicles les superfícies en contacte s'han d'emmotllar l'una a l'altra. Passada aquesta etapa inicial, s'arriba a un estat estacionari, el valor del qual es pren com a COF. El COF del NiP determinat en aquestes condicions, és a dir, la fricció que presenta aquest tipus de dipòsit en contacte amb una superfície abrasiva de SiC de gra 220, és de 0,86 (Taula 2.13). A partir d'aquí, l'assaig de *pin-on-disc* permet distingir l'efecte de:

- El tractament tèrmic: el COF disminueix quan la superfície se sotmet a un tractament tèrmic.
- La incorporació de partícules: la incorporació de partícules disminueix la fricció perquè redueix el COF.
- La mida de la partícula incorporada: no s'observa una diferència significativa en el COF dels dipòsits de NiP/micro-SiC i NiP/nano-SiC.

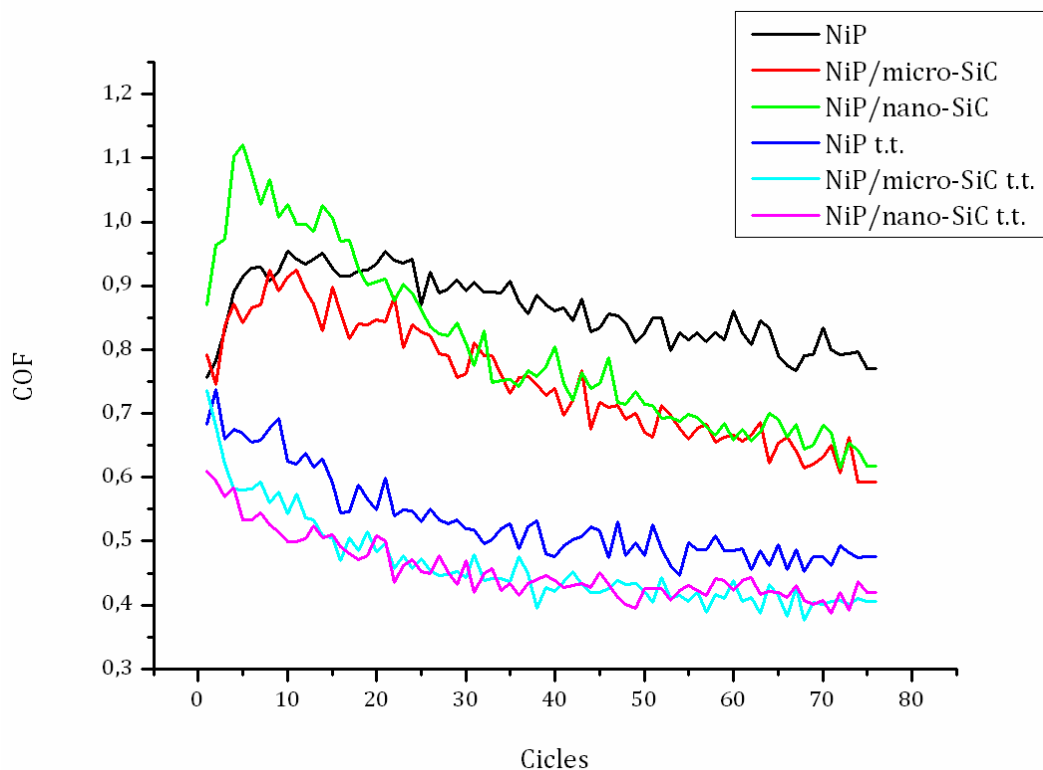


Figura 2.14. Evolució del coeficient de fricció dels dipòsits de NiP i NiP/SiC amb i sense tractament tèrmic (t.t.) durant un assaig de desgast *pin-on-disc*.

	COF	
	Sense t.t.	Amb t.t.
<b>NiP</b>	0,86±0,06	0,51±0,05
<b>NiP/micro-SiC (13 wt.%)</b>	0,74±0,05	0,44±0,05
<b>NiP/nano-SiC (6 wt.%)</b>	0,76±0,11	0,44±0,04

Taula 2.13. Coeficient de fricció dels dipòsits de NiP i NiP/SiC amb i sense tractament tèrmic (t.t.) determinat en un assaig de desgast *pin-on-disc* utilitzant un paper de SiC de gra 220 com a abrasiu.

### 2.4.1.5 Resistència a la corrosió. Paràmetres electroquímics

La Figura 2.15 mostra les corbes obtingudes en l'assaig de polarització potenciodinàmica a què s'han sotmès els dipòsits de NiP i compòsits de NiP en una solució de NaCl 3,5%. No s'ha observat passivació i totes les corbes presenten un comportament similar. Els paràmetres electroquímics que caracteritzen les corbes es recullen a la Taula 2.14. La naturalesa de la partícula no afecta les propietats de corrosió ja que les corbes corresponents als dipòsits de NiP/SiC i NiP/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> són força similars. Les corbes d'impedància electroquímica (Figura 2.16) mostren semicerclcs i els canvis en l'angle de la fase indiquen que el procés de corrosió és gairebé el mateix per totes les mostres analitzades. La resistència total ( $R_{TOT}$ ) s'ha obtingut després d'ajustar les dades d'EIS a un semicercle, donant valors comparables als obtinguts en els experiments de polarització lineal ( $R_p$ ).

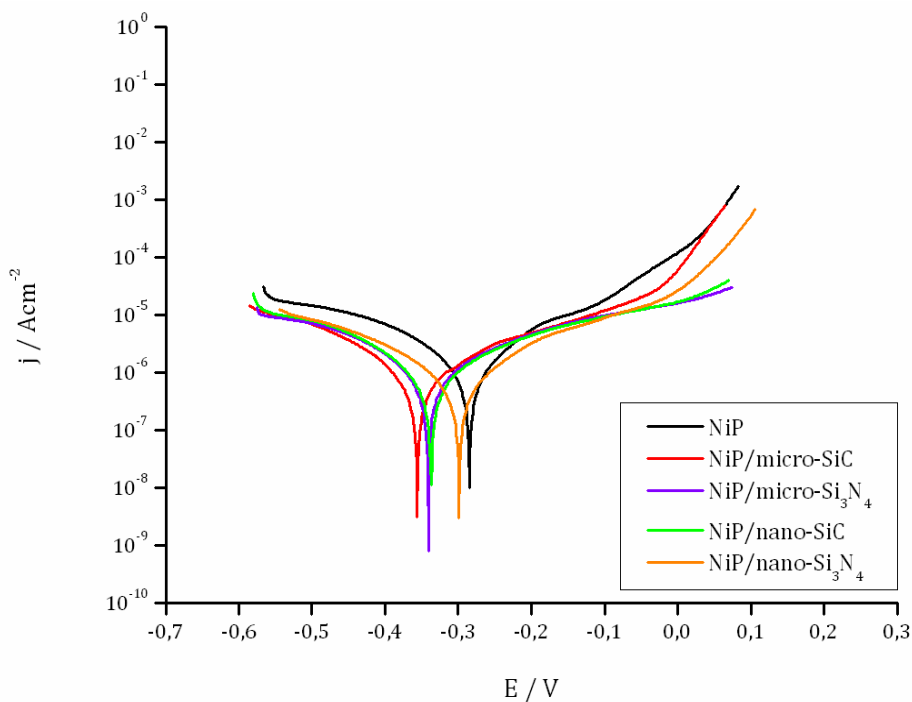


Figura 2.15. Corbes potenciodinàmiques dels dipòsits de NiP i compòsits de NiP obtingudes en una solució de NaCl 3,5%.

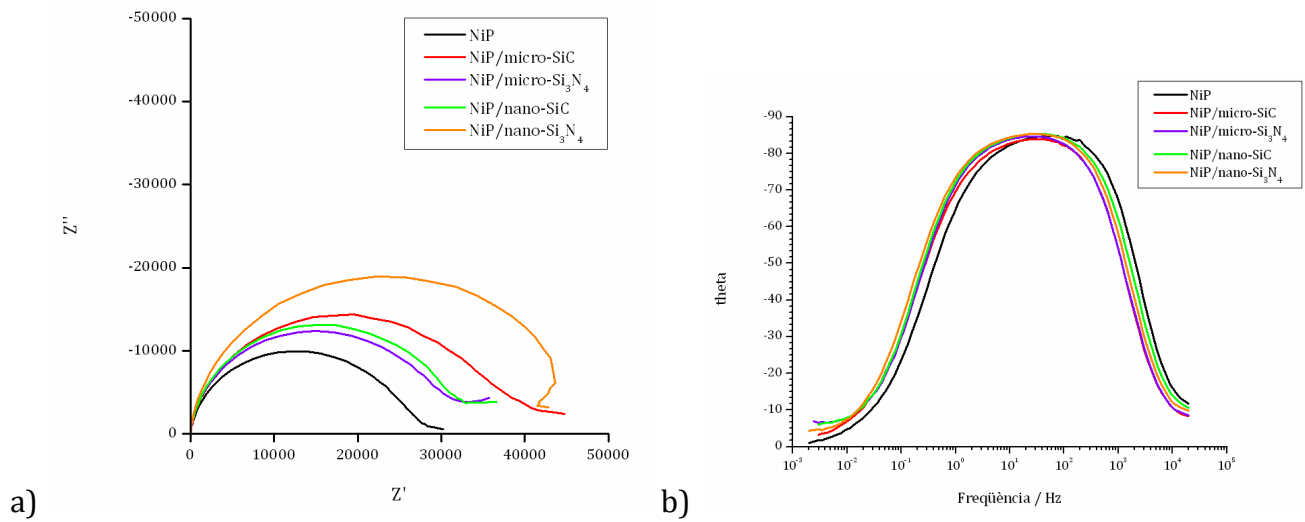


Figura 2.16. Diagrames Nyquist (a) i angle Bode (b) obtinguts pels dipòsits de la Figura 2.15 mitjançant EIS.

El comportament de corrosió dels dipòsits després de ser sotmesos a un tractament tèrmic té dues contribucions oposades: el mateix tractament tèrmic i la incorporació de les partícules. La resistència a la corrosió augmenta després d'un tractament tèrmic i la densitat de corrent de corrosió,  $j_{corr}$ , s'ha reduït fins a  $8,3 \cdot 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$  (Figura 2.17, Taula 2.14). Però d'altra banda, el potencial de corrosió,  $E_{corr}$ , s'ha desplaçat cap a valors menys negatius com a conseqüència de la incorporació de les partícules, tot i que la resistència a la corrosió és d'un ordre de magnitud més gran que la corresponent als dipòsits sense tractament tèrmic. El dipòsit compòsit NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tractat tèrmicament presenta els pitjors resultats, amb una  $j_{corr}$  lleugerament superior i una  $R_p$  molt més petita que la resta de dipòsits analitzats.

Dipòsit		$R_p$ / $k\Omega\text{cm}^2$	$R_{TOT}$ / $k\Omega\text{cm}^2$	$j_{corr}$ / $\text{Acm}^{-2}$	$E_{corr}$ / $\text{mV}$
<b>Sense t.t.</b>	NiP	26	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-285
	NiP/micro-SiC	41	34	$8,9 \cdot 10^{-7}$	-356
	NiP/micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	31	28	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-340
	NiP/nano-SiC	33	30	$3,1 \cdot 10^{-6}$	-338
	NiP/nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	49	43	$5,2 \cdot 10^{-7}$	-299
<b>Amb t.t</b>	NiP	596	626	$8,3 \cdot 10^{-8}$	-262
	NiP/micro-SiC	646	758	$4,0 \cdot 10^{-8}$	-203
	NiP/micro-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	368	347	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-249
	NiP/nano-SiC	452	433	$1,0 \cdot 10^{-7}$	-205
	NiP/nano-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	91	90	$3,4 \cdot 10^{-7}$	-373

Taula 2.14. Paràmetres de corrosió electroquímica mesurats en una solució de NaCl 3,5% dels dipòsits de NiP i compòsits de NiP abans i després d'un tractament tèrmic (t.t.).

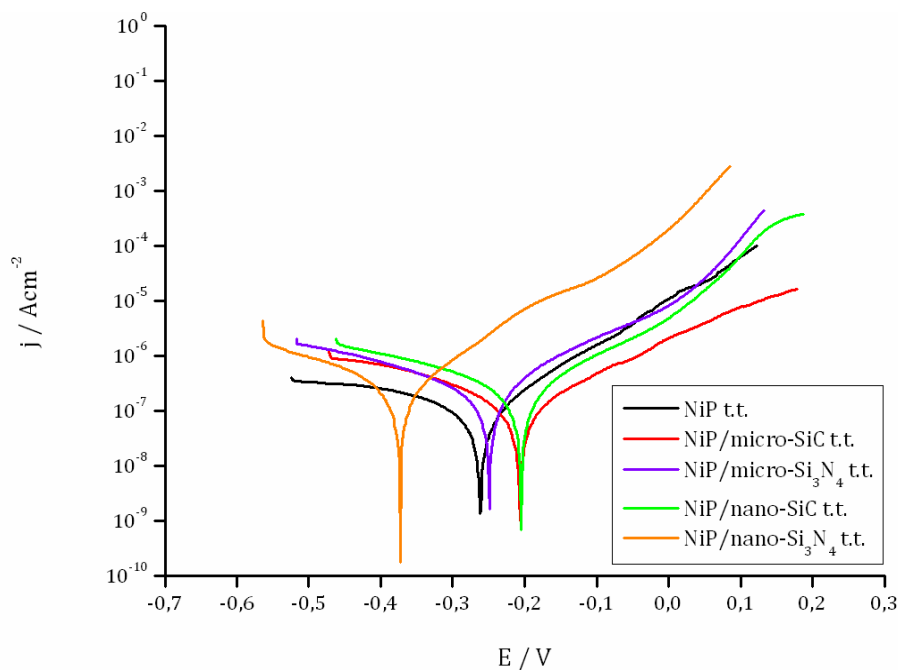


Figura 2.17. Corbes potenciodinàmiques obtingudes en una solució de NaCl 3,5% dels dipòsits de NiP i compòsits de NiP tractats tèrmicament.

Els resultats d'EIS mostren que els dipòsits tenen un comportament diferent abans i després del tractament tèrmic (Figura 2.18). La incorporació de partícules genera una etapa inductiva en el procés de corrosió dels dipòsits després d'un tractament tèrmic (Figura 2.18a), corresponent a una disminució de la resistència per l'augment de l'àrea disponible (habitualment associat a la desorció d'espècies intermèdies). El procés de corrosió es caracteritza per múltiples constants de temps i la freqüència de la constant associada al dipòsit disminueix quan la mida de partícula augmenta (Figura 2.18b).

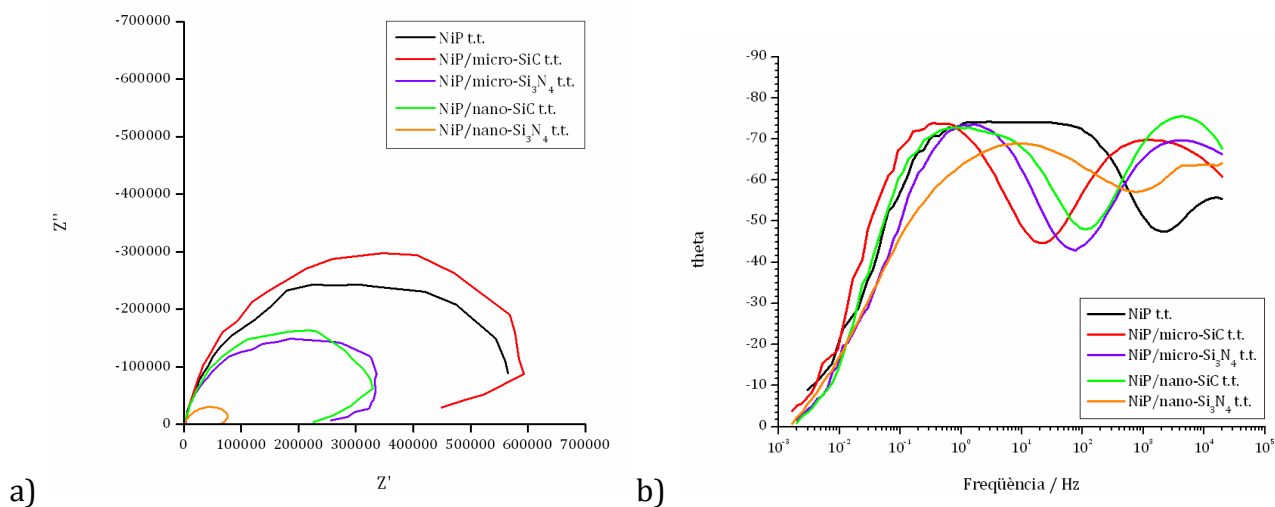


Figura 2.18. Diagrames Nyquist (a) i angle Bode (b) obtinguts pels dipòsits de la Figura 2.17 mitjançant EIS.

## 2.4.2 Dipòsits obtinguts a partir de l'electròlit no comercial

### 2.4.2.1 Composició

A partir del bany de composició simple, s'obtenen dipòsits de NiP a una velocitat de  $\sim 20 \mu\text{m h}^{-1}$  amb un 7,3 wt.% de fòsfor, que classifica aquest dipòsit en el mateix rang que els obtinguts a partir del Niklad (contingut mitjà en fòsfor).

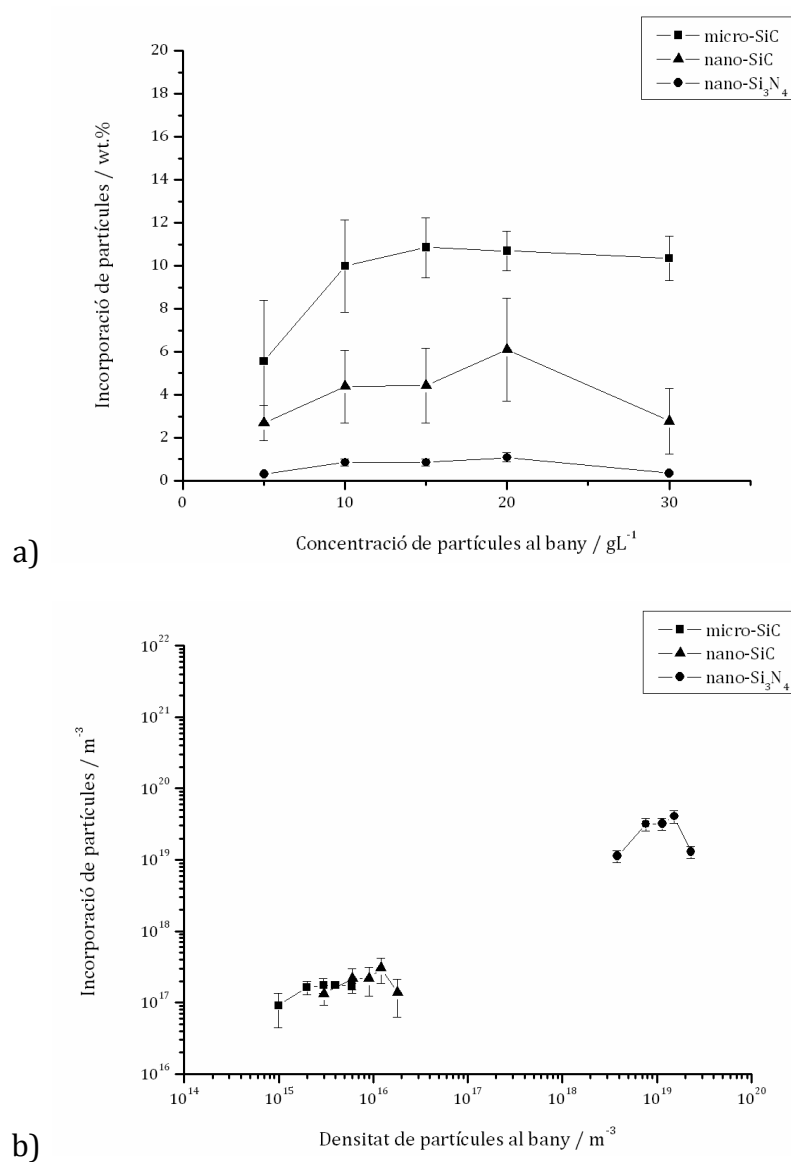


Figura 2.19. Variació de la quantitat de partícules codepositades en funció de la seva concentració al bany expressada en a) percentatge en massa i b) densitat en nombre de partícules.

En l'obtenció dels compòsits, s'ha observat la mateixa dependència entre la quantitat de partícules incorporades al dipòsit i la seva mida i concentració al bany que s'havia observat

amb el bany comercial (Figura 2.19). No s'han obtingut incorporacions tant elevades de partícules però se segueix la mateixa tendència que en el bany comercial: a  $5 \text{ gL}^{-1}$  de partícules al bany, la incorporació és mínima i augmenta fins arribar a una concentració límit. Però quan la concentració de partícules en el bany simple és de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , la incorporació no disminueix com en el cas anterior. Això indica que els components addicionals del bany comercial tenen un efecte positiu sobre la incorporació de les partícules fins a una concentració determinada, per sota els  $30 \text{ gL}^{-1}$ . Si es comparen els dos tipus de nanopartícules, s'ha observat també que presenten una densitat d'incorporació molt diferent. D'entrada, la distribució de mida de cadascun dels tipus de partícula pot explicar les diferències observades: tot i que la mida mitjana de les partícules nano-SiC sigui similar a la de les partícules nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la seva distribució és més heterogènia (capítol 1). Com que hi ha partícules molt grans, es codepositen millor i impliquen una fracció en massa i volum major, tot i que la densitat de partícules sigui menor.

### 2.4.2.2 Morfologia

Els dipòsits de NiP obtinguts a partir del bany amb aquesta formulació bàsica són brillants i, pel que fa als compòsits, les partícules de mida micromètrica s'han incorporat de manera homogènia i ben repartida per tota la superfície i al llarg de tota la secció (Figura 2.20). La distribució de les nano-SiC depèn de la concentració al bany i la quantitat de partícules incorporades. A concentracions baixes, la distribució no és tan homogènia com en el cas de les micro-SiC i s'observa aglomeració de les partícules en diferents zones (Figura 2.21a). Quan la incorporació augmenta, la distribució de les partícules esdevé més uniforme i homogènia (Figura 2.21c).

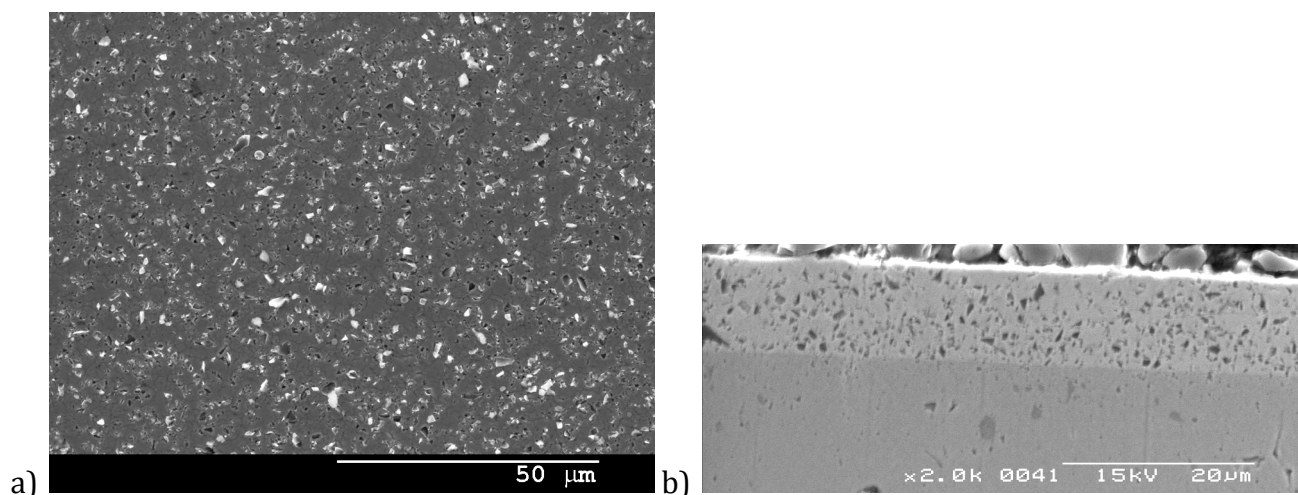


Figura 2.20. Imatges de SEM de la superfície (a) i la secció (b) d'un dipòsit de NiP/micro-SiC obtingut a partir del bany no comercial amb  $10 \text{ gL}^{-1}$  de partícules.



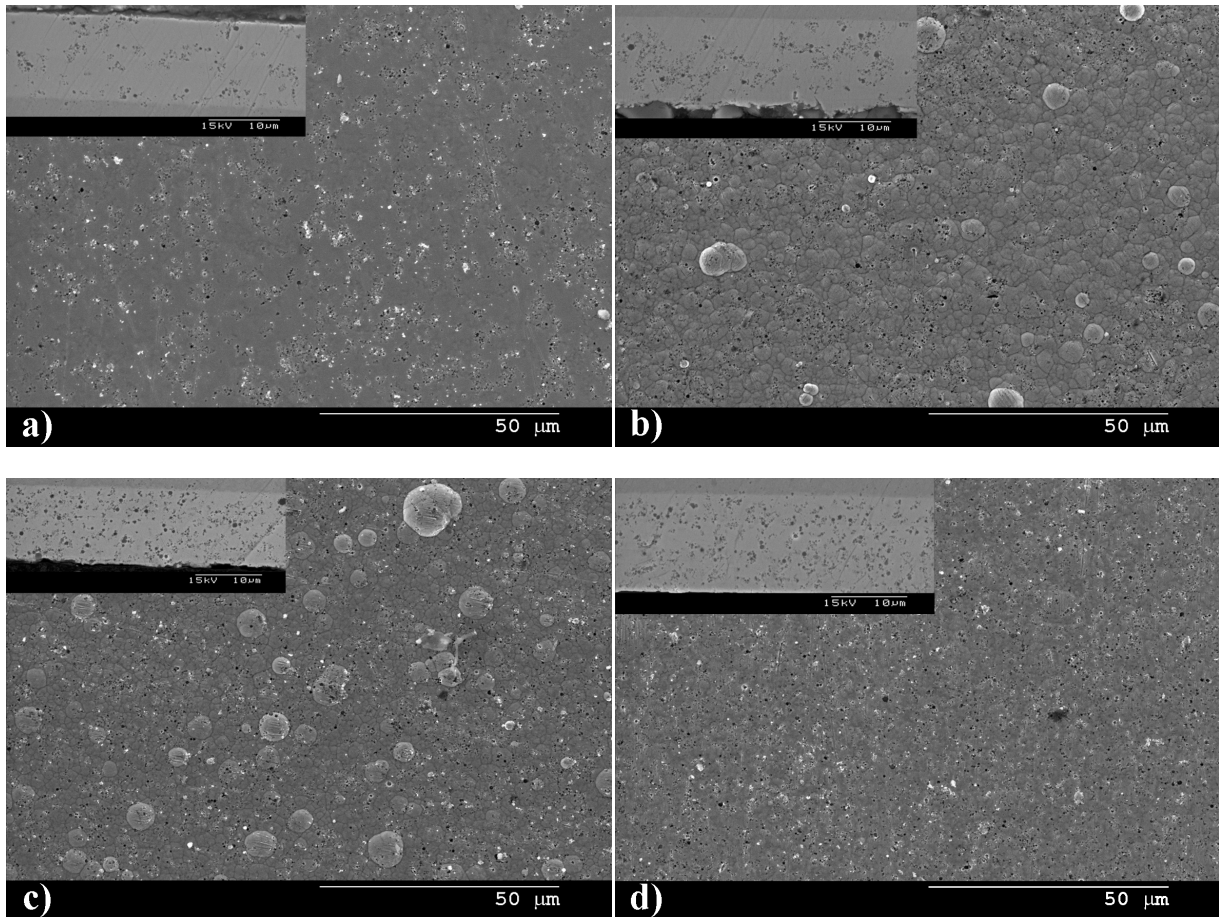


Figura 2.21. Imatges de SEM de la superfície i la secció de dipòsits de NiP/nano-SiC obtinguts a partir del bany no comercial amb a) 5, b) 10, c) 20 i d) 30 gL<sup>-1</sup> de partícules.

Superficialment s'ha observat l'aparició d'una morfologia nodular en els compòsits NiP/nano-SiC. El pH s'ha mantingut controlat i constant i el contingut en fòsfor de la matriu de NiP no s'ha vist modificat per la incorporació de les partícules i, per tant, aquests factors no poden ser la causa de l'aparició dels nòduls. D'altra banda, la morfologia dels dipòsits de NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no ha variat significativament respecte la del NiP (Figura 2.22), tot i que la densitat de partícules incorporades sigui més elevada que en el cas de les nano-SiC. Això implica que la formació dels nòduls pot estar relacionada amb la fracció en massa o volum de nanopartícules incorporades i no amb la seva densitat en nombre.

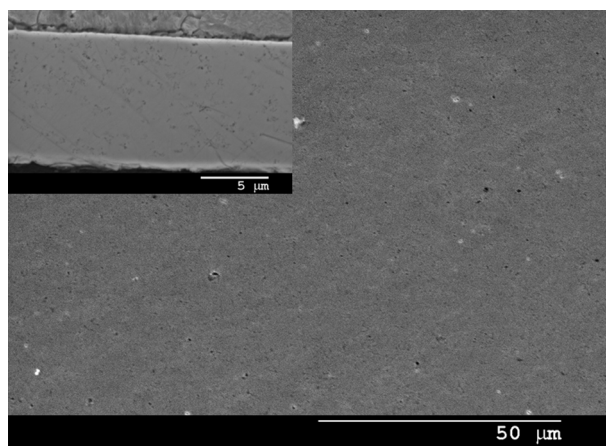


Figura 2.22. Imatge de SEM de la superfície i la secció d'un dipòsit de NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtingut a partir del bany no comercial amb 15 gL<sup>-1</sup> de partícules.

La rugositat superficial dels dipòsits de NiP obtinguts és baixa però augmenta amb la incorporació de les partícules de mida micromètrica, tot i que no tant com en el cas anterior perquè la incorporació és menor. La rugositat dels dipòsits amb nanopartícules depèn de la presència dels nòduls a la superfície, amb un valor màxim de fins a 225 nm (Figura 2.23).

### 2.4.2.3 Duresa i resistència al desgast

Els resultats dels assaigs de microduresa sobre els dipòsits acabats d'obtenir (Taula 2.15) han indicat que la incorporació de partícules de mida nanomètrica endureix la matriu a partir d'un percentatge d'incorporació menor que el de les partícules de mida micromètrica.

Als dipòsits acabats d'obtenir a partir d'un bany simple se'ls ha sotmès a un assaig llarg de resistència al desgast. Els resultats obtinguts (Taula 2.15) han mostrat clarament que els dipòsits que contenen partícules de SiC, milloren la resistència a l'abasió del NiP. Cal dir també que l'efecte de les partícules nano-SiC ha estat del mateix ordre que el de les partícules micro-SiC, tot i que la seva incorporació és menor. Per tant es pot esperar que, si augmentem el contingut de nano-SiC a la mostra, la resistència al desgast sigui superior.

Els dos tipus d'assaig de resistència al desgast s'han dut a terme a condicions diferents i els seus resultats no són comparables, tot i que en ambdós casos la incorporació de partícules ha disminuït la pèrdua de massa per desgast en un 50% respecte el NiP sense partícules. Amb l'assaig llarg s'ha comprovat que la codeposició del NiP amb partícules dures millora la resistència al desgast fins i tot quan el dipòsit se sotmet a condicions abrasives durant un temps llarg.

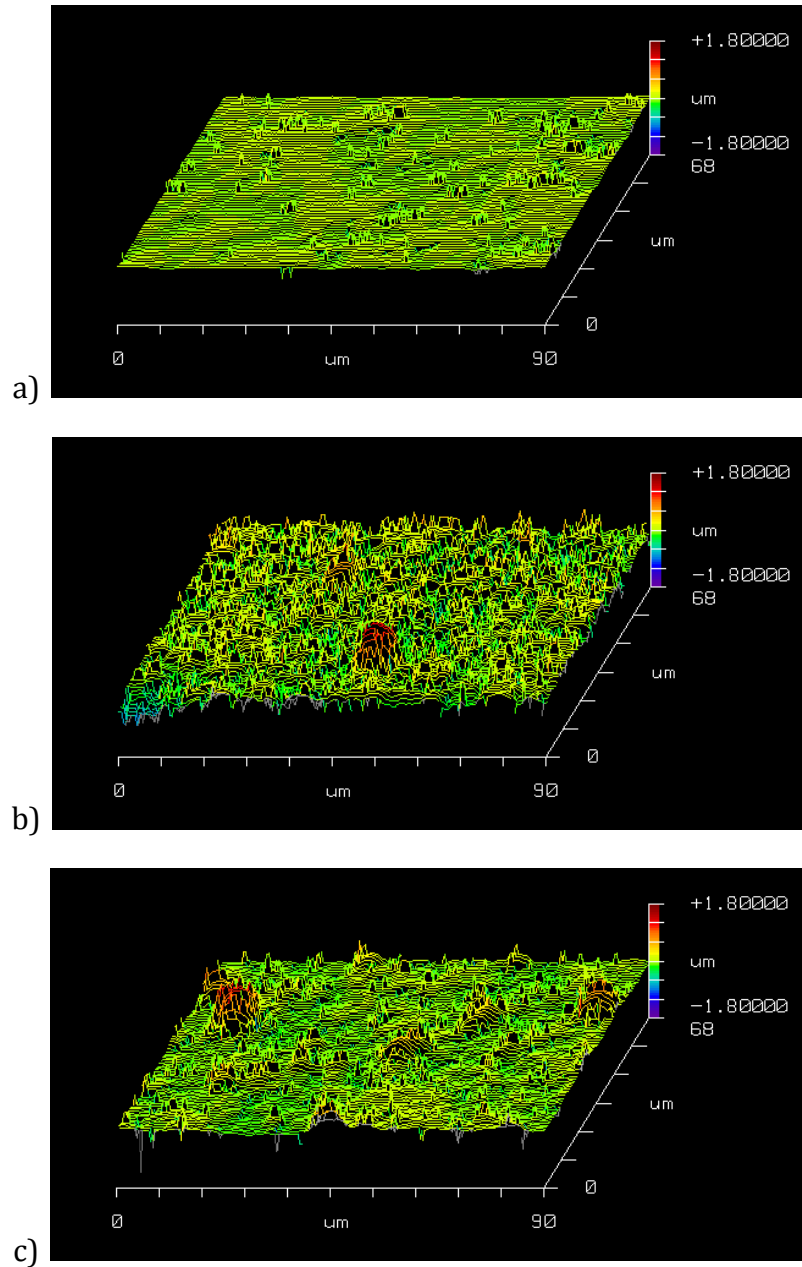


Figura 2.23. Perfils topogràfics dels compòsits NiP/nano-SiC obtinguts a partir d'un bany no comercial amb diferents continguts de partícules: a) 2,7 wt.%,  $rms = 55$  nm; b) 4,3 wt.%,  $rms = 225$  nm; c) 4,9 wt.%,  $rms = 150$  nm.

	Duresa / $HV_{0,1}$	$\Delta$ massa / mg	
		Assaig curt	Assaig llarg
NiP	501	8,06	2,25
NiP/micro-SiC (8,6 wt.%)	590	4,04	1,28
NiP/nano-SiC (4,4 wt.%)	588	5,07	1,65

Taula 2.15. Microduresa Vickers i pèrdua de massa durant un assaig de desgast de diferents dipòsits de NiP i compòsits de NiP obtinguts a partir del bany no comercial.

#### 2.4.2.4 Efecte de l'addició de fluorosurfactants sobre la morfologia i la composició dels recobriments compòsits

Per tal de millorar la incorporació de les partícules i la seva dispersió a l'electròlit, s'han addicionat al bany diferents tipus de fluorosurfactants (Taula 2.10). La concentració de les partícules al bany s'ha fixat en  $5 \text{ gL}^{-1}$  en tots els casos per tal d'observar millor els canvis, si n'hi han, produïts per l'addició dels tensioactius.

La presència dels FS ha disminuït la velocitat de deposició fins a  $13 \mu\text{mh}^{-1}$  i ha augmentat el contingut en fòsfor de la matriu de NiP. En els dipòsits de NiP/nano-SiC el percentatge de fòsfor ha augmentat fins a 9 wt.% i fins a un 10 wt.% en el cas del NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que ja és més elevat de partida per l'efecte de les partícules de nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

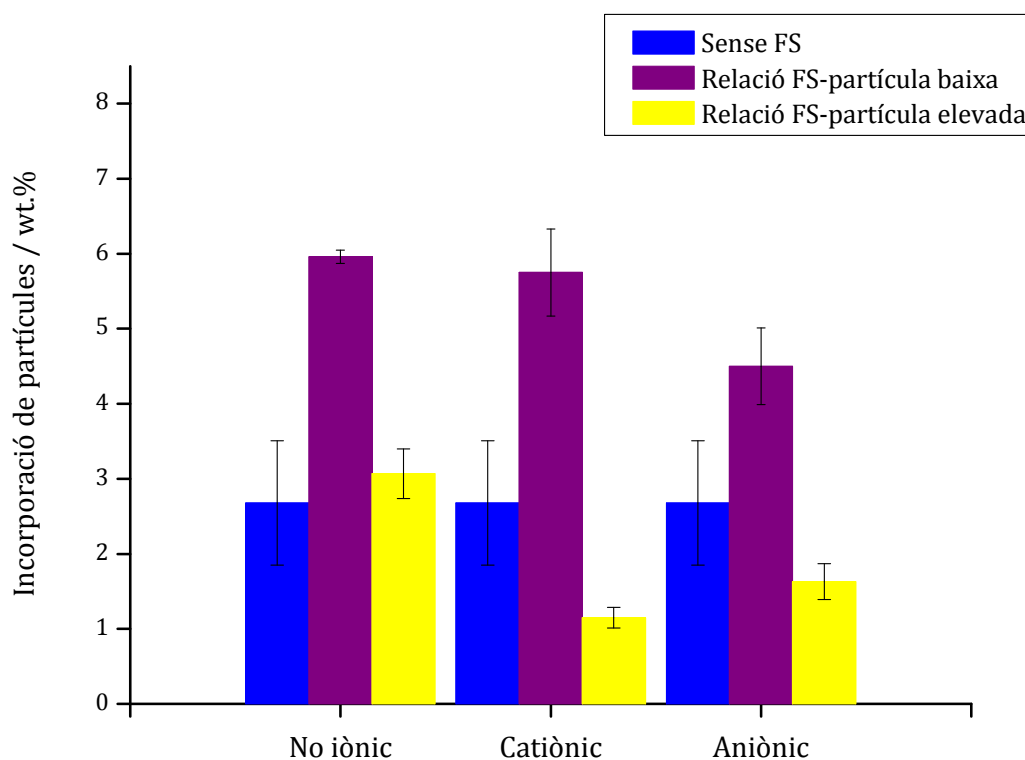


Figura 2.24. Incorporació de partícules nano-SiC a dipòsits de NiP obtinguts des de banys amb presència de fluorosurfactants (FS) a la concentració indicada a la Taula 2.10 i amb  $5 \text{ gL}^{-1}$  de partícules.

Un dipòsit de NiP/nano-SiC obtingut des d'un bany sense FS conté un 2,7 wt.% de partícules i s'ha observat que l'addició de petites quantitats de FS al bany augmenta aquest valor, independentment del tipus de FS emprat (Figura 2.24). Els millors resultats s'han obtingut amb l'ús del FS no iònic, que ha augmentat la incorporació fins a un 6 wt.% de nano-SiC i ha reduït la presència de nòduls a la superfície. La mateixa quantitat de partícules incorporades es pot obtenir des d'un bany no comercial sense additius amb  $20 \text{ gL}^{-1}$  de partícules, però la morfologia superficial és pitjor (Figura 2.21c). L'addició dels

FS catiònic i aniònic ha promogut una incorporació de 5,8 i 4,5 wt.% de partícules respectivament, tot i que la presència del FS catiònic ha inhibit la formació de nòduls superficials i la de l'aniònic no. Quan s'ha augmentat la quantitat de FS s'han observat uns altres resultats. L'augment de la incorporació en presència del FS no iònic no és tant pronunciada i la presència dels iònics redueix la incorporació fins a valors fins i tot més baixos que els obtinguts des d'un bany sense additius.

Els mateixos efectes s'han observat quan s'han preparat dipòsits de NiP/nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en presència de fluorosurfactants. La major incorporació (0,85 wt.%) s'ha obtingut en presència del tensioactiu no iònic, que és el doble de la quantitat aconseguida a partir d'un bany sense additius.

Per tant, l'addició de fluorosurfactants té un efecte positiu sobre la incorporació de partícules a la matriu de NiP independentment de la seva naturalesa iònica. Aquest comportament s'ha vist també en altres treballs sobre electrodeposició de NiP/SiC ( $\emptyset$  0,6  $\mu$ m) duts a terme per altres autors [186].

Els efectes observats en l'addició de fluorosurfactants sobre la incorporació de partícules a un dipòsit es relacionen amb el potencial zeta i la distribució de mida de partícula en suspensió (capítol 1). Les suspensions de nano-SiC en aigua i en el bany tenen la mateixa distribució en volum però presenten diferències en la distribució en nombre. Tot i que la suspensió en aigua està ben dispersada, hi ha una aglomeració important de les partícules en presència dels components del bany *electroless*, i així és com s'incorporen als dipòsits. En canvi, les suspensions de nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en aigua i en el bany es caracteritzen per tenir una distribució en nombre homogènia amb una mida mitjana de 100 nm. La distribució en volum és trimodal i indica la presència de grans aglomerats a la suspensió, tot i que no han estat detectats al dipòsit (Figura 2.22). Aquestes diferències entre els dos tipus de nanopartícules s'atribueixen a les diferències de composició química superficial de les partícules (capítol 1). Quan hi ha presència de fluorosurfactants, aquests contribueixen a prevenir l'aglomeració de les partícules en el bany *electroless* a les condicions de pH i temperatura de procés. A més, s'ha observat un augment en la incorporació de partícules quan hi ha presència de tensioactius tot i que no s'hagin observat canvis ni en la mida de partícula ni en el potencial zeta (capítol 1).

#### 2.4.2.5 Resistència a la corrosió electroquímica

La Figura 2.25 mostra les corbes d'escombrat potenciodinàmic corresponents als dipòsits obtinguts en presència de fluorosurfactants, i els respectius paràmetres electroquímics es recullen a la Taula 2.16. Les corbes dels dipòsits de NiP, NiP/nano-SiC i NiP/micro-SiC obtinguts a partir del mateix bany no comercial, però sense els fluorosurfactants, es representen a la mateixa figura a mode comparatiu.

La composició del bany no comercial és tan simple, sense cap additiu per reduir les tensions internes dels dipòsits, que la resistència a la corrosió del NiP obtingut és molt

baixa, en comparació amb la d'un dipòsit de NiP obtingut a partir d'un bany comercial. La corba potenciodinàmica corresponent al NiP mostra un comportament molt diferent respecte la resta de dipòsits analitzats, amb una  $j_{\text{corr}}$  més elevada i un  $E_{\text{corr}}$  menor. El comportament electroquímic dels dipòsits obtinguts en presència de fluorosurfactants és independent del tipus i quantitat de tensioactiu addicionat al bany. Els resultats de l'EIS han demostrat que el procés de corrosió característic del dipòsit de NiP evoluciona cap a un de molt diferent quan hi ha presència de partícules, fluorosurfactant o ambdós productes al bany (Figura 2.26).

El dipòsit de NiP té una  $R_p$  molt baixa i la codeposició de les partícules de SiC millora aquest valor en un ordre de magnitud i redueix la  $j_{\text{corr}}$  fins a  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ , per sota del resultat obtingut pel NiP comercial, independentment de la mida i la quantitat de partícules incorporades. Aquest comportament causat per la incorporació de partícules al níquel s'ha observat també en d'altres estudis sobre dipòsits de Ni/SiC obtinguts per electrodeposició [134]. L'addició de petites quantitats de fluorosurfactants augmenta els valors de  $R_p$  i redueix la  $j_{\text{corr}}$  fins als valors obtinguts pel NiP comercial, tot i que els millors resultats s'obtenen quan s'incorporen només les nano-SiC. Aquest efecte positiu de la codeposició sobre les propietats de corrosió del dipòsit es pot atribuir a la disminució de l'àrea metàl·lica efectiva disponible per patir la corrosió [84, 133-138, 144].

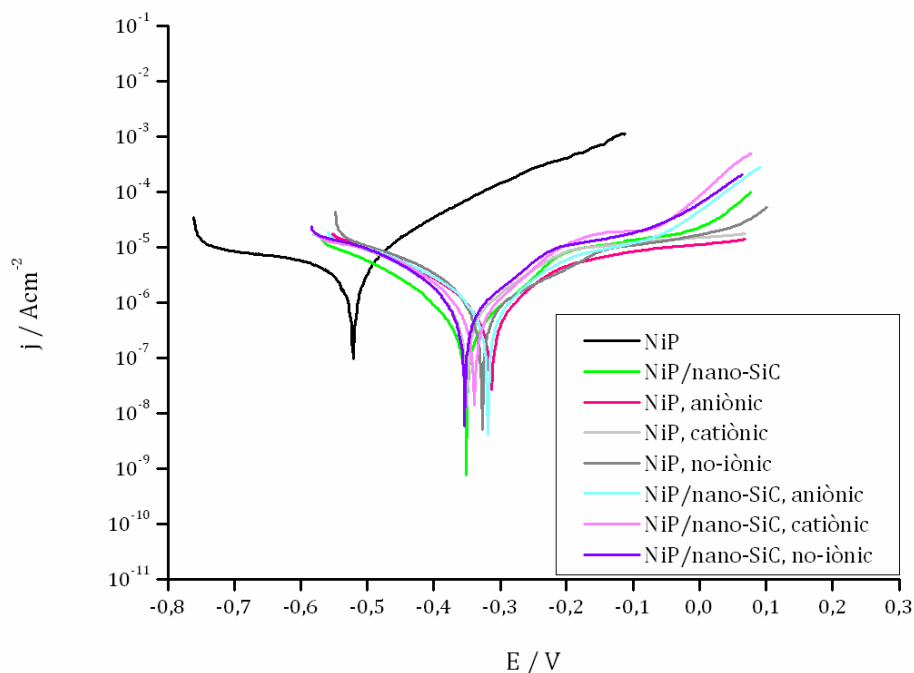


Figura 2.25. Corbes potenciodinàmiques de dipòsits de NiP i compòsits NiP/SiC obtinguts a partir d'un bany no comercial en presència de fluorosurfactants, mesurades en una solució no desairejada de NaCl 3,5 %.

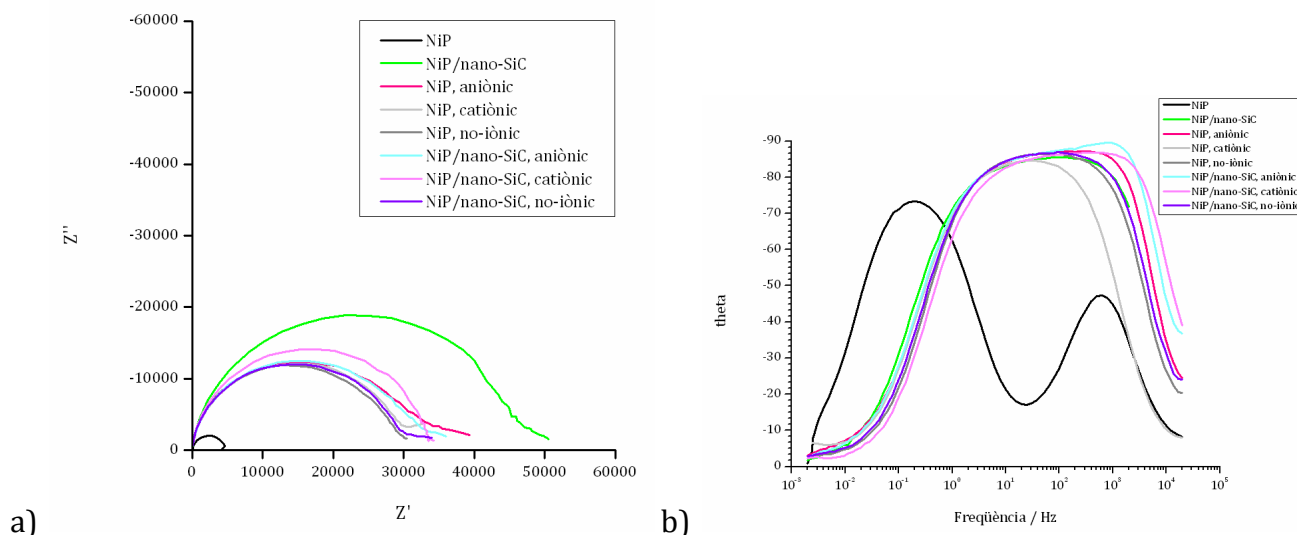


Figura 2.26. Diagrames Nyquist (a) i angle Bode (b) obtinguts pels dipòsits de la Figura 2.25 mitjançant EIS.

Dipòsit	Tipus i concentració de fluorosurfactant addicionat / mg(g partícula) <sup>-1</sup>	R <sub>P</sub> / kΩcm <sup>2</sup>	R <sub>TOT</sub> / kΩcm <sup>2</sup>	j <sub>corr</sub> / Acm <sup>-2</sup>	E <sub>corr</sub> / mV
NiP	-	4	5	1,2·10 <sup>-5</sup>	-522
NiP (Niklad)	-	26	24	1,4·10 <sup>-6</sup>	-285
NiP/nano-SiC 2,7 wt.%	-	49	42	5,2·10 <sup>-7</sup>	-350
NiP/micro-SiC 5,5 wt.%	-	50	45	5,4·10 <sup>-7</sup>	-356
NiP	no iònic, 2	33	26	1,3·10 <sup>-6</sup>	-328
NiP	catiònic, 0,2	32	27	1,0·10 <sup>-6</sup>	-350
NiP	aniònic, 1	34	26	8,6·10 <sup>-7</sup>	-315
NiP/nano-SiC 3,1 wt.%	no iònic, 2	31	27	1,0·10 <sup>-6</sup>	-353
NiP/nano-SiC 1,1 wt.%	catiònic, 1	34	32	8,3·10 <sup>-7</sup>	-339
NiP/nano-SiC 1,6 wt.%	aniònic, 1	33	28	1,1·10 <sup>-6</sup>	-319

Taula 2.16. Paràmetres de corrosió electroquímica mesurats en una solució de NaCl 3,5 %.

### 2.4.3 Estudi de la morfologia i el creixement

El fet que la incorporació de partícules de mida nanomètrica als dipòsits de NiP *electroless* provoqui canvis importants en la morfologia dels dipòsits, passant d'una superfície gairebé especular i característica del NiP *electroless* a una morfologia nodular de rugositat elevada, va fer plantejar un estudi paral·lel per tal de trobar la causa d'aquest tipus d'estructura, analitzant el creixement i la composició dels dipòsits amb i sense partícules mitjançant diferents tècniques de caracterització i anàlisi de superfícies.

### 2.4.3.1 Evolució de la morfologia amb el temps de deposició

S'han obtingut dipòsits de NiP/nano-SiC a diferents temps de deposició i se n'ha observat la morfologia mitjançant SEM. Després de 30 segons el substrat ja està completament recobert i s'han observat algunes partícules però també algunes cavitats degudes al despreniment de les mateixes durant l'etapa de neteja de les mostres (Figura 2.27a). El nombre de partícules incorporades augmenta a mida que avança el procés de deposició però la superfície s'ha observat llisa, sense presència de nòduls (Figura 2.27b,c). Després de 10 minuts de deposició han aparegut els primers nòduls, que creixen i evolucionen fins a convertir-se en els observats a la Figura 2.11b quan el temps de deposició arriba a 30 minuts (Figura 2.27d).

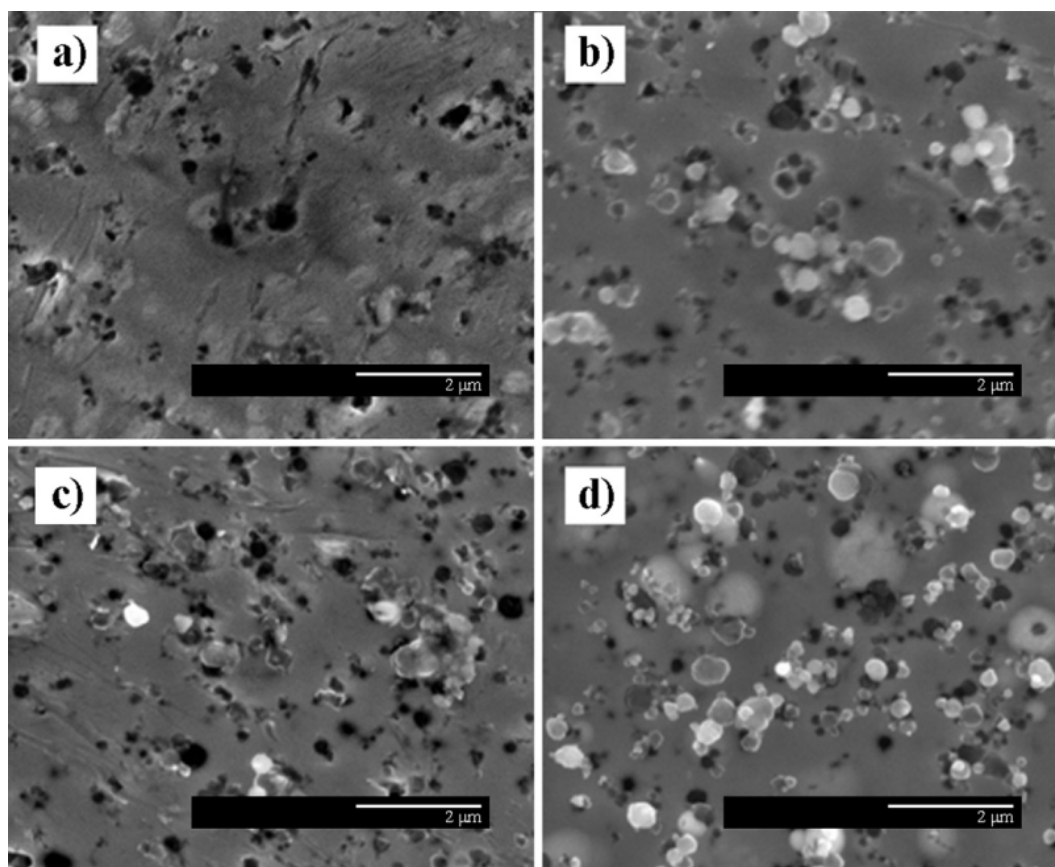


Figura 2.27. Imatges de SEM de la superfície de compòsits de NiP/nano-SiC obtinguts després de diferents temps de deposició: a) 30 s; b) 1 min; c) 5 min; d) 10 min.

S'han preparat dipòsits de NiP i NiP/nano-SiC amb temps de deposició encara més curts sobre substrats de ferro polits a mirall per eliminar al màxim la influència de la rugositat del mateix substrat i se n'ha observat la morfologia mitjançant AFM. La deposició del NiP sense partícules ha estat molt ràpida i les imatges de AFM després de 2 segons de deposició ja han mostrat els primers nuclis de dipòsit, després de 10 segons només han quedat



algunes imperfeccions del substrat per recobrir i després de 30 segons gairebé tota la superfície ha estat recoberta per un dipòsit uniforme de gra molt fi (Figura 2.28a). Aquestes imatges confirmen que les partícules nano-SiC s'incorporen tant aviat com la deposició comença, tal com s'ha vist per SEM: després de 2 segons de procés algunes partícules petites es distingeixen a la superfície i la mida i el nombre de partícules incorporades augmenta a mesura que la deposició avança (Figura 2.28b). Els grans del NiP són molt similars en ambdós dipòsits, amb i sense partícules nano-SiC, i l'única diferència que revela la AFM és que la deposició ha estat més lenta en el cas del compòsits, ja que a la Figura 2.28c encara s'hi poden veure alguns defectes del substrat després d'1 minut de deposició mentre que la superfície de la Figura 2.28a, corresponent al NiP, està completament recoberta després de 30 segons de deposició. A part d'aquesta diferència, els dos tipus de dipòsit han evolucionat progressivament i aquesta morfologia s'ha mantingut fins als 10 - 15 minuts de procés, quan els primers nòduls han aparegut a la superfície del dipòsit compòsit.

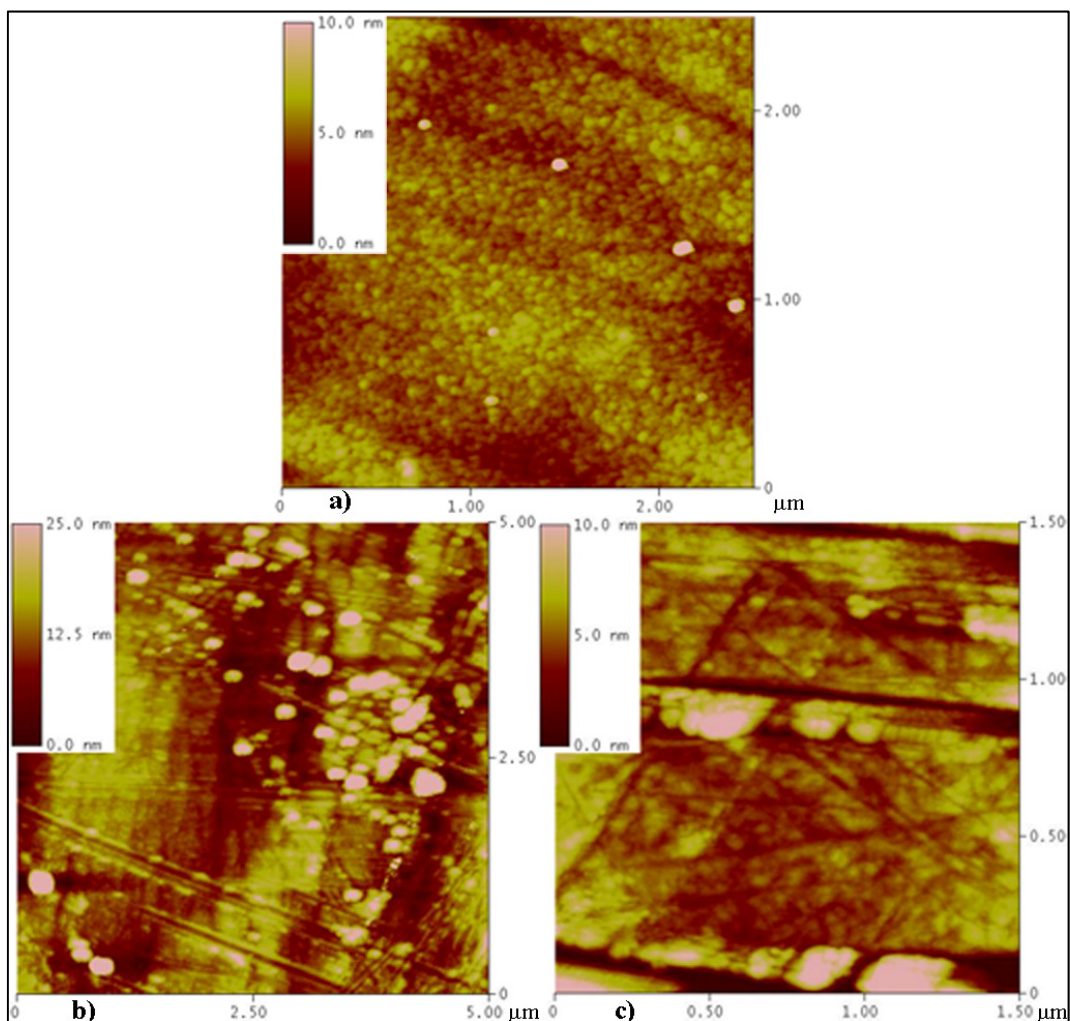


Figura 2.28. Imatges de AFM obtingudes després de diferents temps de deposició: (a) NiP després de 30 s; (b) NiP/nano-SiC després de 10 s; (c) NiP/nano-SiC després d'1 min.

### 2.4.3.2 Avaluació del contingut en fòsfor dels dipòsits

La presència de nòduls superficials en recobriments de NiP s'ha relacionat amb un baix contingut en fòsfor i/o amb un augment del pH. En aquest treball el pH s'ha mantingut controlat cada 10 minuts i, en qualsevol cas, la seva tendència a disminuir (segons l'Equació 2.2) afavoriria un augment del contingut en fòsfor que no explicaria la formació dels nòduls. No obstant això, existeix un altre factor que podria afectar la quantitat de fòsfor del dipòsit: la incorporació de les partícules promou una reducció de la superfície catalítica i una disminució de la codeposició del fòsfor (Equació 2.1).

La determinació de la composició del NiP s'ha fet mitjançant la mesura per EDS de grans àrees representatives del dipòsit. A escala més localitzada i al llarg del gruix del dipòsit s'han pogut produir variacions del contingut de fòsfor. Per avaluar si aquesta possibilitat és la causa de l'aparició dels nòduls a la superfície, s'han obtingut perfils de fòsfor per EDS al llarg de les seccions dels dipòsits. Tal com es mostra a la Figura 2.29, la quantitat de fòsfor es manté constant al llarg de tota la capa, amb un marge d'error experimental, tant en dipòsits compòsits primers (sense nòduls), com gruixuts (amb nòduls), reafirmant el fet que la presència dels nòduls no està relacionada, en aquest cas, amb variacions en el contingut de fòsfor.

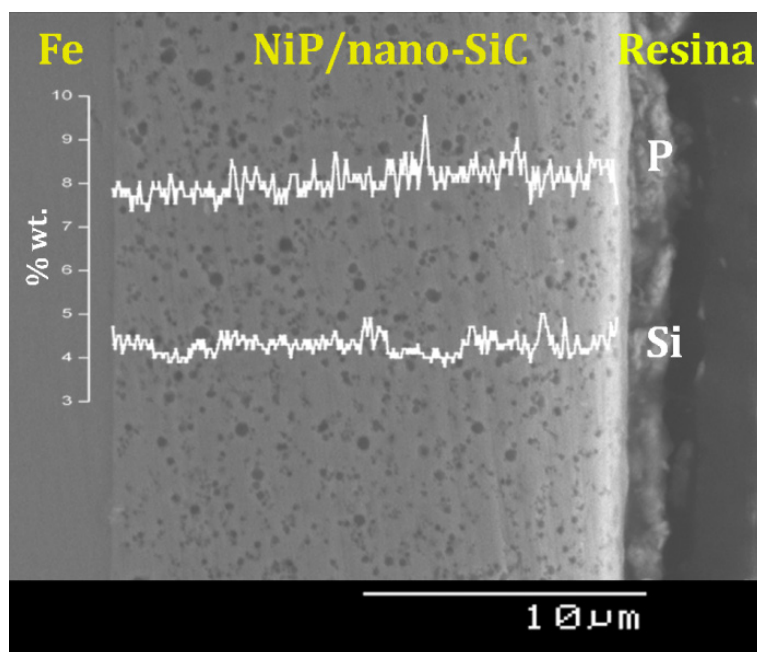


Figura 2.29. Perfil EDS del contingut de fòsfor i silici al llarg de la secció d'un dipòsit de NiP/nano-SiC.

### 2.4.3.3 Efecte de l'adsorció de compostos orgànics

Una altra hipòtesi sobre l'efecte promotor de la morfologia nodular es basa en què la codeposició d'un estabilitzant no metàl·lic pot afectar la morfologia dels dipòsits de NiP [86, 96, 104, 187]. El fosfit generat per oxidació de l'hipofosfit durant la deposició de níquel *electroless* pot precipitar a altes temperatures provocant la descomposició del bany. Els estabilitzants s'adsorbeixen en els nuclis de fosfit de níquel i inhibeixen la reacció de descomposició. El bany comercial emprat en aquest estudi conté varis estabilitzants orgànics que es poden adsorbir sobre el fosfit de níquel, però també sobre les nanopartícules i incorporar-se així dins el dipòsit, afectant la seva morfologia. A més, la mida nanomètrica de les partícules fa que la seva superfície específica sigui molt més gran que la de les micromètriques, amb la qual cosa la quantitat d'estabilitzant adsorbit i incorporat al dipòsit pot ser major. Això podria explicar la presència dels nòduls i el fet que apareguin després d'un cert temps o gruix, quan la quantitat d'impuresa incorporada és suficient.

Mitjançant espectroscòpia Raman s'ha detectat la presència d'alguna espècie orgànica a la superfície de les partícules (capítol 1). Per corroborar aquests resultats i identificar si algun comport orgànic s'ha incorporat al dipòsit, s'han dut a terme mesures d'XPS addicionals. S'han obtingut perfils de composició després de 80 minuts de bombardeig amb argó sobre una superfície de NiP obtinguda en 30 minuts i sobre la superfície d'un compòsit de NiP/nano-SiC després d'1 i 30 minuts de deposició (Figura 2.30). Tot i que els resultats d'XPS no són quantitius perquè el fòsfor pateix d'atac preferencial, els espectres han mostrat resultats força interessants que es resumeixen en:

- La quantitat de silici i fòsfor és constant en els dos compòsits, en concordança amb els resultats previs sobre la homogeneïtat de la codeposició de partícules i el contingut en fòsfor al llarg del dipòsit.
- El dipòsit de NiP conté una baixa quantitat de carboni (corba més baixa de la Figura 2.30).
- El percentatge atòmic de carboni en el compòsit més prim (després d'un minut de deposició) és lleugerament superior que el de silici.
- En el compòsit gruixut (obtingut després de 30 minuts de procés), la proporció de silici és similar a la del cas anterior però el percentatge de carboni és molt més elevat (corba superior de la Figura 2.30). A més, aquest percentatge disminueix progressivament amb el temps de bombardeig.

Això indica que algun compost orgànic s'ha incorporat als dipòsits, fins i tot quan el bany no conté partícules. La quantitat de carboni que no prové del SiC és més alta en els nanocompòsits, especialment a la part més externa del dipòsit i en contacte amb el bany, i podria originar els canvis morfològics.

El Niklad conté agents complexants i estabilitzants, principalment àcid làctic i d'altres àcids carboxílics en menor concentració. El bany simple no comercial emprat s'ha formulat amb la presència d'un únic agent complexant, l'àcid làctic, i també s'observa l'aparició de nòduls als dipòsits compòsits obtinguts a partir d'aquest bany. Per tant, es dedueix que l'àcid làctic és un dels agents causants de l'aparició dels nòduls mitjançant la seva adsorció i incorporació al dipòsit. Aquesta morfologia es pot reduir amb l'addició del fluorosurfactant adequat.

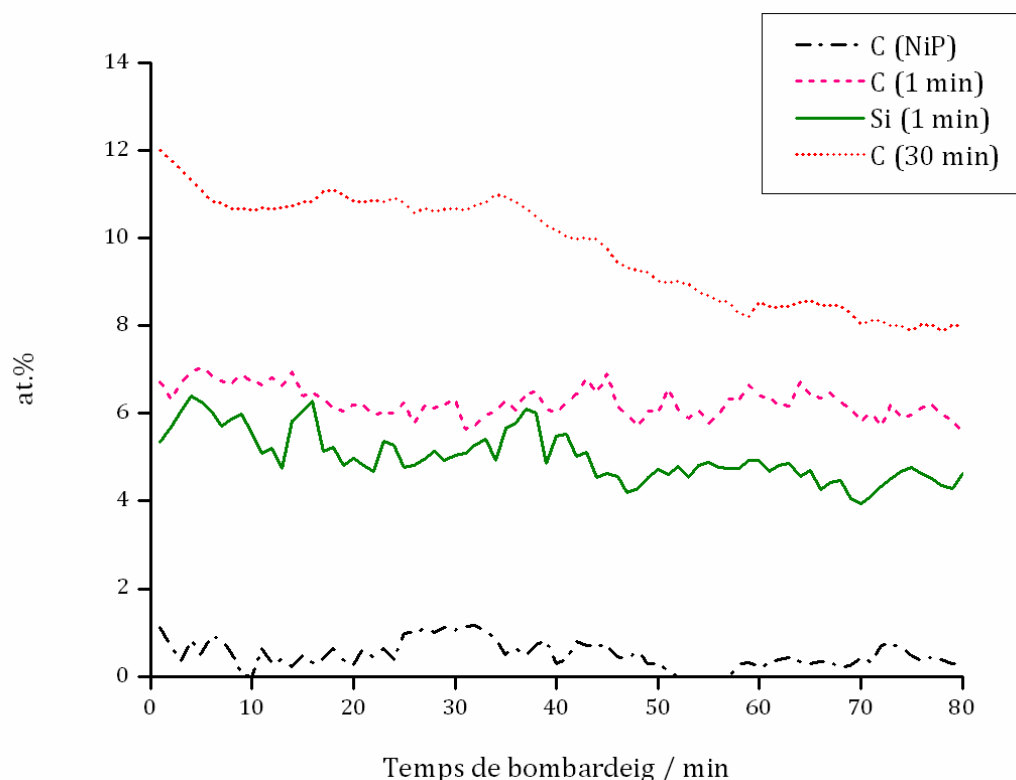


Figura 2.30. Perfils XPS del carboni i del silici obtinguts després d'un bombardeig amb argó durant 80 minuts sobre un dipòsit de NiP obtingut en 30 minuts [C(NiP)], un dipòsit de NiP/nano-SiC obtingut en 1 minut [C(1 min), Si(1 min)] i un dipòsit de NiP/nano-SiC obtingut en 30 minuts [C(30 min)]. El perfil corresponent de silici és tan similar al del dipòsit d'1 minut que no es mostra en aquesta figura].

## 2.5 Discussió

En els dipòsits compòsits de NiP obtinguts en aquest treball a partir d'un bany comercial i diferents partícules ceràmiques, s'ha observat diferents comportaments relacionats amb la mida de la partícula emprada. Entre 2 i 0,6  $\mu\text{m}$  (segons dades del fabricant) no s'han trobat diferències entre el carbur i el nitrur de silici. En ambdós casos, la quantitat de partícules incorporades augmenta amb la mida de partícula i la seva incorporació no ha modificat ni el contingut en fòsfor ni la velocitat del procés. L'anàlisi dels resultats d'incorporació, en termes de densitat en nombre de partícules, ha indicat que la codeposició depèn de la mida de partícula i no de la seva naturalesa. Els compòsits obtinguts en aquest rang presenten uniformitat en la distribució de partícules i una millora en la duresa i la resistència al desgast, respecte el dipòsit de NiP, particularment després d'un tractament tèrmic.

Quan s'han emprat partícules de mida nanomètrica, el comportament dels dos ceràmics divergeix: el nano-SiC s'incorpora en un percentatge relativament elevat, mentre que la codeposició del nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> és molt reduïda. En reduir la mida de partícula pren rellevància la seva naturalesa i és un factor important a tenir en compte en el procés de codeposició de partícules d'aquesta mida. Aquestes diferències s'expliquen per la naturalesa dels productes d'oxidació presents a la superfície de les partícules de cadascun dels dos tipus. La presència de nano-SiC modifica la morfologia superficial provocant l'aparició de nòduls per tota la superfície. Això indica que les nanopartícules afecten el creixement del NiP molt més que no pas les micropartícules. Finalment, una disminució en la mida de partícula incorporada afecta la duresa del compòsit en un sentit positiu, ja que amb un menor percentatge d'incorporació s'aconsegueixen els mateixos resultats.

S'han obtingut dipòsits compòsits de NiP a partir d'un bany no comercial amb partícules nano-SiC i nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Aquest bany de composició simple proporciona dipòsits amb un contingut mitjà de fòsfor i un contingut de 2,5 wt.% i <1 wt.% de partícules nano-SiC i nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivament. S'ha observat que la incorporació de les nanopartícules promou l'aparició d'una morfologia nodular superficial, relacionada amb el volum de partícules incorporades.

S'ha assajat l'addició de tres tipus de fluorosurfactants al bany no comercial i s'ha observat un augment de la quantitat de partícules incorporades en presència d'una baixa concentració de FS, independentment de la seva naturalesa iònica, tot i que el tensioactiu no iònic ha estat el més efectiu. La presència dels FS ha tingut un efecte positiu no esperat sobre la morfologia dels dipòsits. Tant si la seva adsorció sobre la superfície de les partícules és feble o bé queda emmascarada per la presència dels ions níquel, és suficient per millorar l'aparença dels dipòsits. Per tant, amb l'addició de FS a aquest bany, especialment el no iònic, és possible d'obtenir dipòsits compòsits de NiP amb una morfologia correcta i un contingut considerablement elevat de partícules.

La presència de partícules en els dipòsits de NiP no disminueix la resistència a la corrosió del material i la millora en un ordre de magnitud després d'un tractament tèrmic. Els resultats d'EIS han indicat que tots els dipòsits tenen un procés de corrosió similar però després d'un tractament tèrmic es manifesten diferències en funció del tipus i mida de les partícules incorporades. La presència de fluorosurfactants al bany *electroless* no afecta significativament les propietats de resistència a la corrosió dels dipòsits de NiP/SiC.

Els resultats obtinguts per diferents tècniques d'anàlisi de superfícies han indicat que els nòduls poden estar relacionats amb la presència d'algun component orgànic que s'ha incorporat al dipòsit durant el seu creixement. El fet d'observar la mateixa morfologia en els dipòsits obtinguts a partir dels dos banys estudiats (Niklad i no comercial) indica que l'àcid làctic pot ser el responsable de l'aparició d'aquests nòduls i que es poden eliminar mitjançant l'addició d'un fluorosurfactant. Per tant, el bany comercial emprat en aquest treball permet obtenir dipòsits de NiP i compòsits amb partícules de mida micromètrica amb molt bones propietats. Però quan es tracta d'obtenir compòsits amb partícules de mida nanomètrica, la seva formulació hauria de ser revisada i, potser, modificada amb l'addició d'algun fluorosurfactant.