

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) 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) 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) 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

4

Capítol 4

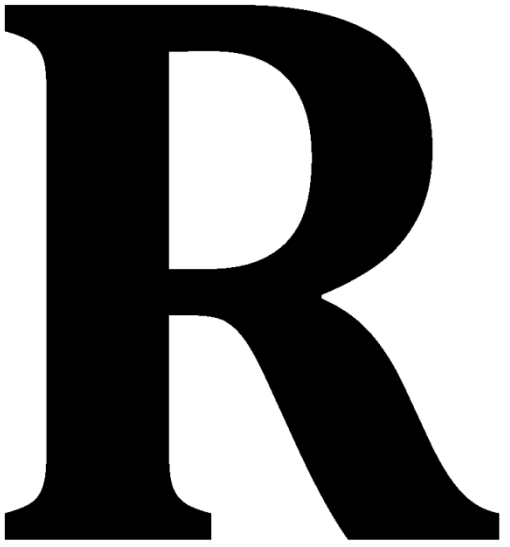
Conclusions

Durant el transcurs de la tesi s'han preparat i caracteritzat dipòsits compòsits de NiP amb partícules ceràmiques de SiC i Si₃N₄, obtinguts mitjançant la tecnologia de deposició sense pas de corrent o *electroless*. S'han emprat partícules de diferents mides i s'ha estudiat l'efecte d'aquest paràmetre en el procés i les propietats del dipòsit final. D'altra banda, la caracterització del comportament en suspensió d'aquestes partícules en el medi de treball ha servit per ampliar l'àrea d'expertesa en l'àmbit de la ciència d'interfícies i col·loides. A més, l'anàlisi de diferents mètodes d'assaig de duresa, resistència al desgast i fricció dels materials aplicats als dipòsits obtinguts ha estat de gran utilitat per a la discussió sobre la funcionalitat i aplicabilitat d'aquestes tècniques i sobre la problemàtica en la determinació de propietats mecàniques i tribològiques de recobriments compòsits. A continuació es resumeixen les principals conclusions:

- La caracterització de les nanopartícules de SiC i de Si₃N₄ ha posat de manifest un diferent estat d'oxidació superficial (SiC – oxcarburs i Si₃N₄ – òxid de silici) i distribució de mida de partícula (nano-Si₃N₄ distribució uniforme; nano-SiC distribució no uniforme amb partícules de fins 500 nm) que marca el seu comportament en suspensió. Tot i així, el potencial zeta d'ambdós tipus de partícules en aigua és negatiu i augmenta fins a zero en presència d'altres espècies iòniques, essent-ne la presència d'ions níquel el factor determinant, fins i tot en presència d'un fluorosurfactant.
- S'ha mesurat per primera vegada el potencial zeta de dispersions de SiC i Si₃N₄ a temperatures superiors a 25 °C, mostrant que el valor de potencial zeta esperat a les condicions reals de treball (elevada força iònica i temperatura) és proper a zero. La determinació de la mida de partícula indica que la tendència del ζ no està necessàriament relacionada amb l'aglomeració de les partícules i qüestiona la utilitat de la determinació del potencial zeta en relació amb el procés de codeposició del sistema estudiat.

- Amb les partícules de mida $<0,6 \mu\text{m}$ existeixen diferències de comportament entre el carbur i el nitrur de silici relacionades amb la naturalesa dels productes d'oxidació superficials. La seva incorporació als dipòsits promou una morfologia superficial nodular relacionada amb la presència d'algun component orgànic que s'ha incorporat al dipòsit durant el seu creixement. La codeposició augmenta i la morfologia dels dipòsits millora en presència d'una baixa concentració de fluorosurfactant, especialment no iònic.
- Per assolir una duresa i una resistència al desgast similars, cal un menor percentatge d'incorporació de partícules de mida nanomètrica que de mida micromètrica. Els valors més elevats de duresa s'han obtingut amb les nanopartícules, particularment després d'un tractament tèrmic (un $\sim 25\%$ més respecte el NiP), així com una disminució del coeficient de fricció. La resistència a la corrosió del NiP no disminueix quan s'incorporen les partícules i no es veu afectada significativament per la presència de fluorosurfactants al bany.
- La indentació instrumentada i la microduresa són equivalents en el rang micro d'aplicació de la càrrega. El *pin-on-disc* és un mètode més sensible i reproduïble que la microabració amb polidora còncava per a la determinació de la resistència a l'abració que permet diferenciar la influència de la mida de partícula. Quant al desgast per lliscament, els assaigs per *ball-on-disc* i *fretting* mostren que el NiP/nano-SiC presenta els millors resultats, que el COF dels dipòsits és menor que en el cas de l'abració i que no hi ha una dependència del desgast ni amb la càrrega aplicada ni amb el tractament tèrmic.

1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.

A large, bold, black serif capital letter 'R' is positioned to the right of a vertical list of numbers. The letter is solid black and has a classic, slightly stylized font with a curved top and a thick vertical stem.

Referències

1. S.-L. Kuo, Y.-C. Chen, M.-D. Ger i W.-H. Hwu, "Nano-particles dispersion effect on Ni/Al₂O₃ composite coatings", *Mater. Chem. Phys.* **86** (2004) 5-10
2. F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke i S. Steinhauser, "Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic", *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3063-3070
3. J. Estelrich, "Dispersions col·loïdals", *Col. Textos docents UB*, **265 (e-book)**, Edicions Universitat de Barcelona, Barcelona (2002)
4. www.zeta-meter.com
5. A.V. Delgado, E. Gonzalez-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal i J. Lyklema, "Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena - (IUPAC technical report)", *Pure Appl. Chem.* **77** (2005) 1753-1805
6. M.v. Smoluchowski, "Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen", *Ann. Phys.* **326** (1906) 756-780
7. R.J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", Oxford University Press, (2001)
8. J. Lyklema, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", **vol. 2**, Academic Press, London (1995)
9. www.malvern.com
10. A.S. Dukhin, V.N. Shilov, H. Ohshima i P.J. Goetz, "Electroacoustic Phenomena in Concentrated Dispersions: New Theory and CVI Experiment", *Langmuir* **15** (1999) 6692-6706
11. A.S. Dukhin, P.J. Goetz, T.H. Wines i P. Somasundaran, "Acoustic and electroacoustic spectroscopy", *Colloids Surf., A* **173** (2000) 127-158
12. U. Paik, V.A. Hackley i H.-W. Lee, "Dispersant-binder interactions in aqueous silicon nitride suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 833-840
13. R. Greenwood, "Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics", *Adv. Colloid Interface Sci.* **106** (2003) 55-81
14. M. Kosmulski i J.B. Rosenholm, "High ionic strength electrokinetics", *Adv. Colloid Interface Sci.* **112** (2004) 93-107
15. A.S. Dukhin i P.J. Goetz, "Ultrasound for Characterizing Colloids", Elsevier, (2002)
16. www.colloidal-dynamics.com
17. R.W. O'Brien, "Electroacoustic equations for a colloidal suspension", *J. Fluid Mech.* **212** (1990) 81-93

18. R.W. O'Brien, D.W. Cannon i W.N. Rowlands, "Electroacoustic determination of particle-size and zeta-potential", *J. Colloid Interface Sci.* **173** (1995) 406-418
19. V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda i E. Chibowski, "Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential", *Adv. Colloid Interface Sci.* **91** (2001) 1-112
20. M. Kosmulski, P. Dahlsten, P. Próchniak i J.B. Rosenholm, "Electrokinetics at high ionic strengths: Alumina", *Colloids Surf., A* **301** (2007) 425-431
21. S. Chibowski, E. Grzadka i J. Patkowski, "Comparison of the influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and electrokinetic properties of the interface: Polyacrylic acid/MnO₂/electrolyte solution", *Colloids Surf., A* **326** (2008) 191-203
22. E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, M. Salvo, F. Smeacetto, G. Gautier, R. Seddon i R. Martin, "Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings", *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2556-2562
23. H. Simunkova, P. Pessenda-Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger i G.E. Nauer, "The fundamentals of nano- and submicro-scaled ceramic particles incorporation into electrodeposited nickel layers: Zeta potential measurements", *Surf. Coat. Technol.* **203** (2009) 1806-1814
24. A. Bund i D. Thiemig, "Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 7092-7099
25. D. Thiemig i A. Bund, "Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 2976-2984
26. B.S. Necula, I. Apachitei, L.E. Fratila-Apachitei, C. Teodosiu i J. Duszczuk, "Stability of nano-/micro-sized particles in deionized water and *electroless* nickel solutions", *J. Colloid Interface Sci.* **314** (2007) 514-522
27. G. Wu, N. Li, D.L. Wang, D.R. Zhou, B.Q. Xu i K. Mitsuo, "Effect of α -Al₂O₃ particles on the electrochemical codeposition of Co-Ni alloys from sulfamate electrolytes", *Mater. Chem. Phys.* **87** (2004) 411-419
28. Y. de Hazan, T. Reuter, D. Werner, R. Clasen i T. Graule, "Interactions and dispersion stability of aluminum oxide colloidal particles in *electroless* nickel solutions in the presence of comb polyelectrolytes", *J. Colloid Interface Sci.* **323** (2008) 293-300
29. Z. Xie, J. Ma, Q. Xu, Y. Huang i Y.-B. Cheng, "Effects of dispersants and soluble counter-ions on aqueous dispersibility of nano-sized zirconia powder", *Ceram. Int.* **30** (2004) 219-224
30. M.-D. Ger i B.J. Hwang, "Effect of surfactants on codeposition of PTFE particles with *electroless* Ni-P coating", *Mater. Chem. Phys.* **76** (2002) 38-45
31. S. Novak, J. Kovac, G. Drazic, J.M.F. Ferreira i S. Quaresma, "Surface characterisation and modification of submicron and nanosized silicon carbide powders", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 3545-3550
32. B. Singh, J. Jena, L. Besra i S. Bhattacharjee, "Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions", *J. Nanopart. Res.* **9** (2007) 797-806

33. R. Elansezhian, B. Ramamoorthy i P. Kesavan Nair, "Effect of surfactants on the mechanical properties of *electroless* (Ni-P) coating", *Surf. Coat. Technol.* **203** (2008) 709-712
34. M.-D. Ger, K.-H. Hou i B.-J. Hwang, "Transient phenomena of the codeposition of PTFE with *electroless* Ni-P coating at the early stage", *Mater. Chem. Phys.* **87** (2004) 102-108
35. Y. Liu i Q. Zhao, "Effects of surfactants on the PTFE particle sizes in *electroless* plating Ni-P-PTFE coatings", *Trans. Inst. Met. Finish.* **81** (2003) 168-171
36. W.D. Cooper i A.E. Durno, "Temperature dependence of electrokinetic phenomena: Electrophoresis of Graphon and electro-osmosis at the Pyrex/aqueous electrolyte interface", *Colloid Polym. Sci.* **256** (1978) 991-994
37. Y. de Hazan, D. Werner, M. Z'Graggen, M. Groteklaes i T. Graule, "Homogeneous Ni-P/Al₂O₃ nanocomposite coatings from stable dispersions in *electroless* nickel baths", *J. Colloid Interface Sci.* **328** (2008) 103-109
38. www.beckmancoulter.com
- 39/40. R.P. Socha, K. Laajalehto i P. Nowak, "Influence of the surface properties of silicon carbide on the process of SiC particles codeposition with nickel", *Colloids Surf., A* **208** (2002) 267-275
41. P. Nowak, R.P. Socha, M. Kaisheva, J. Fransaer, J.P. Celis i Z. Stoinov, "Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO₂ particles with nickel", *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 429-437
42. J. Fransaer, J.P. Celis i J.R. Roos, "Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals", *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 413-425
43. M. Kaisheva i J. Fransaer, "Influence of the Surface Properties of SiC Particles on Their Codeposition with Nickel", *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) C89-C96
44. C. Onneby i C.G. Pantano, "Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface", *J. Vac. Sci. Technol., A* **15** (1997) 1597-1602
45. W. Li, P. Chen, M. Gu i Y. Jin, "Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 3679-3684
46. M.I.L.L. Oliveira, K. Chen i J.M.F. Ferreira, "Influence of powder pre-treatments on dispersion ability of aqueous silicon nitride-based suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2413-2421
47. G. Maurin i A. Lavanant, "Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode", *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 1113-1121
48. J. Szepvolgyi, I. Mohai i J. Gubicza, "Atmospheric ageing of nanosized silicon nitride powders", *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 859-863
49. J. Szepvolgyi, F.L. Riley, I. Mohai, I. Bertoti i E. Gilbert, "Composition and microstructure of nanosized, amorphous and crystalline silicon nitride powders before, during and after densification", *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1175-1186
50. R.P. Socha, K. Laajalehto i P. Nowak, "Oxidation of the silicon carbide surface in Watts' plating bath", *Surf. Interface Anal.* **34** (2002) 413-417

51. P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou i N. Spyrellis, "Electrodeposition of Ni/SiC composites by pulse electrolysis", *Trans. Inst. Met. Finish.* **80** (2002) 88-91
52. L. Bergstrom i E. Bostedt, "Surface chemistry of silicon nitride powders: Electrokinetic behaviour and ESCA studies", *Colloids Surf.* **49** (1990) 183-197
53. Y. Fukada i P.S. Nicholson, "The role of Si-O species in the colloidal stability of silicon-containing ceramic powders", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 17-23
54. J. Zhang, F. Ye, D. Jiang i M. Iwasa, "Dispersion of Si₃N₄ powders in aqueous media", *Colloids Surf., A* **259** (2005) 117-123
55. I. Bertoti, G. Varsanyi, G. Mink, T. Szekely, J. Vaivads, T. Millers i J. Grabis, "XPS characterization of ultrafine Si₃N₄ powders", *Surf. Interface Anal.* **12** (1988) 527-530
56. I. Bertoti, "Characterization of nitride coatings by XPS", *Surf. Coat. Technol.* **151-152** (2002) 194-203
57. J.R. Shallenberger, D.A. Cole i S.W. Novak, "Characterization of silicon oxynitride thin films by x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol., A* **17** (1999) 1086-1090
58. S.I. Raider, R. Flitsch, J.A. Aboaf i W.A. Pliskin, "Surface oxidation of silicon nitride films", *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 560-565
59. K. Kueseng i K.I. Jacob, "Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes", *Eur. Polym. J.* **42** (2006) 220-227
60. D. Gracin, K. Juraic, P. Dubcek, A. Gajovic i S. Bernstorff, "Analysis of the nano-structural properties of thin film silicon-carbon alloys", *Vacuum* **80** (2005) 98-101
61. Y. Ward, R.J. Young i R.A. Shatwell, "Characterization of carbon coatings on SiC monofilaments using Raman spectroscopy", *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 5135-5141
62. A. Wurtz, "Sur l'hydrure de cuivre", *Ann. Chim. et Phys.* **3** (1844) 250-252
63. A. Brenner i G.E. Riddell, "Nickel plating on steel by chemical reduction", *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **37** (1946) 31-34
64. G. Gutzeit i E.T. Mapp, "Kanigen: chemical nickel plating", *Anti-Corros. Method. M.* **3** (1956) 331-336
65. J.N. Balaraju, T.S.N.S. Narayanan i S.K. Seshadri, "Electroless Ni-P composite coatings", *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 807-816
66. G.O. Mallory i J.B. Hadju, "Electroless Plating: Fundamentals and Applications", American Electroplaters and Surface Finishers Society/Noyes Publications, Orlando, FL (1990)
67. N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay i L. Salerno, "Electroless composite plating", *Met. Finish.* **81** (1983) 35-41
68. R.C. Agarwala, V. Agarwala i R. Sharma, "Electroless Ni-P based nanocoating technology - A review", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chem.* **36** (2006) 493-515
69. D. Baudrand, "Electroless nickel/PTFE codeposits", *Products Finishing (Cincinnati, OH, United States)* **56** (1992) 50-54

70. W.X. Chen, J.P. Tu, Z.D. Xu, R. Tenne, R. Rosenstveig, W.L. Chen i H.Y. Gan, "Wear and friction of Ni-P *electroless* composite coating including inorganic fullerene-WS2 nanoparticles", *Adv. Eng. Mater.* **4** (2002) 686-690
71. W.X. Chen, J.P. Tu, H.Y. Gan, Z.D. Xu, Q.G. Wang, J.Y. Lee, Z.L. Liu i X.B. Zhang, "*Electroless* preparation and tribological properties of Ni-P-carbon nanotube composite coatings under lubricated condition", *Surf. Coat. Technol.* **160** (2002) 68-73
72. C.M. Das, A.K. Grover i A.K. Suri, "Co-deposition of luminescent particles with *electroless* nickel", *Trans. Inst. Met. Finish.* **80** (2002) 128-131
73. M.D. Feldstein, "Composite coatings with light-emitting properties", *Met. Finish.* **97** (1999) 87-90
74. S. Rossi, F. Chini, G. Straffelini, P.L. Bonora, R. Moschini i A. Stampali, "Corrosion protection properties of *electroless* Nickel/PTFE, Phosphate/MoS₂ and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel", *Surf. Coat. Technol.* **173** (2003) 235-242
75. A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadoum i P. Bercot, "Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC *electroless* composite deposits", *Surf. Coat. Technol.* **137** (2001) 92-96
76. M.H. Staia, E.S. Puchi, G. Castro, F.O. Ramirez i D.B. Lewis, "Effect of thermal history on the microhardness of *electroless* Ni-P", *Thin Solid Films* **355-356** (1999) 472-479
77. X. Huang, Y. Wu i L. Qian, "The tribological behavior of *electroless* Ni-P-SiC (nanometer particles) composite coatings", *Plat. Surf. Finish.* **91** (2004) 46-48
78. I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczuk i L. Katgerman, "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings", *Surf. Coat. Technol.* **149** (2002) 263-278
79. I. Apachitei, J. Duszczuk, L. Katgerman i P.J.B. Overkamp, "Particles co-deposition by *electroless* nickel", *Scr. Mater.* **38** (1998) 1383-1389
80. I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczuk i L. Katgerman, "Solid-state reactions in low-phosphorus autocatalytic NiP-SiC coatings", *Surf. Coat. Technol.* **148** (2001) 284-295
81. M.R. Kalantary, K.A. Holbrook i P.B. Wells, "Optimization of a bath for *electroless* plating and its use for the production of nickel-phosphorus-silicon carbide coatings", *Trans. Inst. Met. Finish.* **71** (1993) 55-61
82. R. Taheri, I.N.A. Oguocha i S. Yannacopoulos, "The tribological characteristics of *electroless* NiP coatings", *Wear* **249** (2001) 389-396
83. S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, M. Salehi i A. Saatchi, "Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃(a) *electroless* composite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **184** (2004) 170-175
84. J.N. Balaraju i S.K. Seshadri, "Synthesis and corrosion behavior of *electroless* Ni-P-Si₃N₄ composite coatings", *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 1297-1299
85. www.wallcolmonoy.com
86. N.M. Martyak, S. Wetterer, L. Harrison, M. McNeil, R. Heu i A.A. Neiderer, "Structure of *electroless* nickel coatings", *Plat. Surf. Finish.* **80** (1993) 60-64

87. K.G. Keong i W. Sha, "Crystallisation and phase transformation behaviour of *electroless* nickel-phosphorus deposits and their engineering properties", *Surf. Eng.* **18** (2002) 329-343
88. K.G. Keong, W. Sah i S. Malinov, "Crystallization and phase transformation behavior of *electroless* nickel-phosphorus deposits with low and medium phosphorus contents under continuous heating", *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 4445-4450
89. G. Salvago i P.L. Cavallotti, "Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite", *Plating* **59** (1972) 665-671
90. G. Gutzeit, "Catalytic nickel deposition from aqueous solution. I-IV", *Plating* **46** (1959) 1158-1164,1275-1158,1377-1158
91. G. Gutzeit, "Catalytic nickel deposition from aqueous solution. I-IV", *Plating* **47** (1960) 63-70
92. R.M. Lukes, "The mechanism for the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite ion", *Plating* **51** (1964) 969-971
93. P. Cavallotti i G. Salvago, "Chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite. II. Characteristics of the process", *Electrochim. Metal.* **3** (1968) 239-266, 338
94. J.P. Randin i H.E. Hintermann, "Calorimetric study of the *electroless* deposition of nickel", *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 160-167
95. J.A. Ortega-Maiquez, *Influencia de los estabilizadores en la deposición química de Ni-P*, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona (1998)
96. I. Baskaran, T.S.N.S. Narayanan i A. Stephen, "Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of *electroless* Ni-P deposits", *Mater. Chem. Phys.* **99** (2006) 117-126
97. R. Ambat i W. Zhou, "*Electroless* nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters", *Surf. Coat. Technol.* **179** (2004) 124-134
98. J.L. Fang, Y. Wu i K.P. Han, "Acceleration Mechanism of Thioglycolic Acid for *Electroless* Nickel Deposition", *Plat. Surf. Finish.* **84** (1997) 91-94
99. K.P. Han i J.L. Fang, "Effect of cysteine on the kinetics of *Electroless* Nickel deposition", *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 1273-1277
100. K. Parker, "Formulation of *electroless* nickel-phosphorus plating batgs", *Plat. Surf. Finish.* **74** (1987) 60-65
101. M. Schlesinger in: M. Schlesinger i M. Paunovic (ed.), *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000)
102. K. Chen i Y. Chen, "A New Low-Temperature *Electroless* Nickel Plating Process", *Plat. Surf. Finish.* **84** (1997) 80-82
103. N. Feldstein i D.J. Lindsay, *Electroless baths with powders and stabilizers for coating with metal composites*, Patent US 90-509390 / 4997686 (1991)
104. K. Lin i J. Hwang, "Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of *electroless* nickel", *Mater. Chem. Phys.* **76** (2002) 204-211

105. C. Gabrielli i F. Raulin, "The application of electrochemical methods to the study of the *electroless* nickel deposition from hypophosphite solutions", *J. Appl. Electrochem.* **1** (1971) 167-177
106. L. Das i D.T. Chin, "Effect of bath stabilizers on *electroless* nickel deposition on ferrous substrates", *Plat. Surf. Finish.* **83** (1996) 55-61
107. J. Kivel i J.S. Sallo, "The Effect of Thiourea on Alkaline *Electroless* Deposition", *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 1201-1203
108. T. Homma, T. Yamazaki i T. Osaka, "An in situ study on *electroless*-deposition process by scanning tunneling microscopy", *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 732-736
109. A.W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger i G. Gutzeit, "Structure of chemically deposited nickel", *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 104-110
110. F. Ogburn i C.E. Johnson, "Banded structure of *electroless* nickel", *Plating* **60** (1973) 1043-1044
111. C.C. Nee i R. Weil, "The banded structure of Ni-P electrodeposits", *Sur. Technol.* **25** (1985) 7-15
112. D.R. Gabe, "Agitation: the most versatile degree of freedom for surface finishers", *Trans. Inst. Met. Finish.* **81** (2003) 7-12
113. N.V. Sotskaya, L.G. Goncharova, T.A. Kravchenko i E.V. Zhivotova, "Effect of phosphite ions on the kinetics of nickel deposition by hypophosphite", *Russ. J. Electrochem.* **33** (1997) 485-489
114. F. Matsui, S. Kawasaki i H. Inagawa, "Phosphite control on *electroless* nickel plating", 3rd International Symposium on Electrochemical Technology Applications in Electronics, Honolulu, USA (1999)
115. W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai, W.J. Chen i S.S. Wu, "Temperature and pH dependence of the *electroless* Ni-P deposition on silicon", *Thin Solid Films* **510** (2006) 102-106
116. H. Ashassi-Sorkhabi, A. Mirmohseni i H. Harrafi, "Evaluation of initial deposition rate of *electroless* Ni-P layers by QCM method", *Electrochim. Acta* **50** (2005) 5526-5532
117. A. Grosjean, M. Rezrazi i P. Bercot, "Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into *electroless* nickel deposits", *Surf. Coat. Technol.* **130** (2000) 252-256
118. J.N. Balaraju, Kalavati i K.S. Rajam, "Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of *electroless* Ni-P-Al₂O₃ composite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 3933-3941
119. L. Ploof, "*Electroless* nickel composite coatings", *Adv. Mater. Processes* **166** (2008) 36-38
120. M.-D. Ger i B.J. Hwang, "Role of surfactants in codeposition of PTFE particles with *electroless* Ni-P coating", *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (2001) 503-509
121. E. Pena-Munoz, P. Bercot, A. Grosjean, M. Rezrazi i J. Pagetti, "Electrolytic and *electroless* coatings of Ni-PTFE composites. Study of some characteristics", *Surf. Coat. Technol.* **107** (1998) 85-93

122. Y.T. Wu, L. Lei, B. Shen i W.B. Hu, "Investigation in *electroless* Ni-P-Cg(graphite)-SiC composite coating", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 441-445
123. G. Straffelini, D. Colombo i A. Molinari, "Surface durability of *electroless* Ni-P composite deposits", *Wear* **236** (1999) 179-188
124. S.M. Moonir-Vaghefi, A. Saatchi i J. Hejazi, "Deposition and properties of *electroless* nickel-phosphorus-molybdenum disulfide composites", *Met. Finish.* **95** (1997) 46
125. W.J. Cheong, B.L. Luan i D.W. Shoesmith, "The effects of stabilizers on the bath stability of *electroless* Ni deposition and the deposit", *Appl. Surf. Sci.* **229** (2004) 282-300
126. M.W. Mahoney i P.J. Dynes, "The effects of thermal history and phosphorus level on the crystallization behavior of *electroless* nickel", *Scr. Metall.* **19** (1985) 539-542
127. H. Ashassi-Sorkhabi i S.H. Rafizadeh, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of *electroless* Ni-P alloy deposits", *Surf. Coat. Technol.* **176** (2004) 318-326
128. P.R. Krishnamoorthy, B.H. Narayana, T.V. Ramakrishna i M.S. Kumar, "Properties of *electroless* nickel-phosphorus deposits after crystallization", *Met. Finish.* **90** (1992) 13-18
129. G. Lu, G. Li i F. Yu, "The effect of phosphorus content and heat treatment on the wear resistance of *electroless* deposited nickel-phosphorus alloys", *Wear* **103** (1985) 269-278
130. M. Bayes, I. Sinitskaya, K. Schell i R. House, "The relationship between phosphorus content and physical properties of *electroless* nickel deposits", *Trans. Inst. Met. Finish.* **69** (1991) 140-144
131. I. Garcia, J. Fransaer i J.-P. Celis, "Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles", *Surf. Coat. Technol.* **148** (2001) 171-178
132. V.P. Greco, "A review of fabrication and properties of electrocomposites", *Plat. Surf. Finish.* **76** (1989) 68-72
133. B. Szczygiel i M. Kolodziej, "Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance", *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4188-4195
134. I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer i J.P. Celis, "Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel", *Corros. Sci.* **45** (2003) 1173-1189
135. Y.W. Song, D.Y. Shan i E.H. Han, "High corrosion resistance of *electroless* composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys", *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2135-2143
136. S.T. Aruna, V.K. William Grips i K.S. Rajam, "Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties", *J. Alloys Compd.* **468** (2009) 546-552
137. C.T.J. Low, R.G.A. Wills i F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 371-383

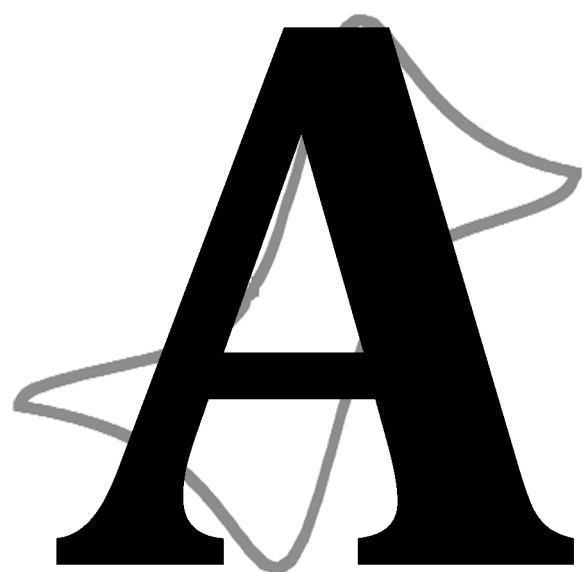
138. M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad i L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics", *Colloids Surf, A* **315** (2008) 176-182
139. J.N. Balaraju, V. Ezhil Selvi i K.S. Rajam, "Electrochemical behavior of low phosphorus *electroless* Ni-P-Si₃N₄ composite coatings", *Mater. Chem. Phys.* **120** (2010) 546-551
140. American Society for Materials, "ASM Handbook", Materials Park, Ohio, USA (1991)
141. Y.S. Huang, X.T. Zeng, X.F. Hu i F.M. Liu, "Corrosion resistance properties of *electroless* nickel composite coatings", *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4313-4319
142. S. Zhang, K. Han i L. Cheng, "The effect of SiC particles added in *electroless* Ni-P plating solution on the properties of composite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 2807-2812
143. C.M. Das, P.K. Limaye, A.K. Grover i A.K. Suri, "Preparation and characterization of silicon nitride codeposited *electroless* nickel composite coatings", *J. Alloys Compd.* **436** (2007) 328-334
144. J.N. Balaraju, T.S.N.S. Narayanan i S.K. Seshadri, "Evaluation of the corrosion resistance of *electroless* Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy", *J. Solid State Electrochem.* **5** (2001) 334-338
145. J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens i J. Fransaer, "Mechanism of electrolytic composite plating: survey and trends", *Trans. Inst. Met. Finish.* **69** (1991) 133-139
146. A. Hovestad i L.J.J. Janssen, "Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix", *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 519-527
147. N.K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko i T. Saji, "Composite coatings of nickel and ceramic particles prepared in two steps", *Surf. Coat. Technol.* **140** (2001) 175-181
148. B.P. Daly i F.J. Barry, "Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation", *Int. Mater. Rev.* **48** (2003) 326-338
149. C.F. Malfatti, H.M. Veit, C.B. Santos, M. Metzner, H. Hololeczek i J.P. Bonino, "Heat Treated NiP-SiC Composite Coatings: Elaboration and Tribocorrosion Behaviour in NaCl Solution", *Tribol. Lett.* **36** (2009) 165-173
150. M. Shoeib, S. Steinhauser, B. Wielage, A. Grzybek i K.H. Lange, "Characterisation, comparison and application of *electroless* and electrodeposited dispersion coatings", Interfinish 2000, Garmisch Partenkirchen, Germany (2000)
151. C. Muller, M. Sarret i M. Benballa, "ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath", *Surf. Coat. Technol.* **162** (2003) 49-53
152. www.electroless-nickel-plating.co.uk
153. F. Pierre, F. Diebold i F. Baruthio, "Biomonitoring of two types of chromium exposure in an electroplating shop", *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **81** (2008) 321-329
154. K.O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales i B. Sartwell, "The replacement of electroplating", *Surf. Coat. Technol.* **81** (1996) 99-105

155. R.N. Duncan, "*Electroless nickel - Alternative to chromium coatings*", *Metal Progress* **127** (1985) 31-36
156. E.W. Brooman, "Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates", *Met. Finish.* **102** (2004) 75-82
157. M. Klingenberg, E.W. Brooman i T.A. Naguy, "Nano-particle composite plating as an alternative to hard chromium and nickel coatings", *Plat. Surf. Finish.* **92** (2005) 42-48
158. N. Espallargas, J. Berget, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti i P.H. Suegama, "Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance", *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 1405-1417
159. P.N. Sayar i M.E. Bahrololoom, "Tribological properties of pulse plated nanocrystalline nickel coatings as environmentally accepted alternative to conventional chromium coatings", *Trans. Inst. Met. Finish.* **87** (2009) 246-253
160. B.S. Li, A. Lin i F.X. Gan, "Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 2578-2586
161. Z.X. Zeng, L.P. Wang, A.M. Liang i J.Y. Zhang, "Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings", *Electrochim. Acta* **52** (2006) 1366-1373
162. P. Bovet, M. Lob i M. Grandjean, "Spirometric alterations in workers in chromium electroplating industry", *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **40** (1977) 25-32
163. S. Duan, H. Li, X. Zhang, G. Sun i J. Dash, "Hard chromium plating from a trivalent plating bath", *Plat. Surf. Finish.* **82** (1995) 84-86
164. M. Elsharif, S. Ma i C.U. Chisholm, "Environmentally acceptable process for electrodeposition of hard chromium from chromium(III) electrolyte", *Trans. Inst. Met. Finish.* **73** (1995) 19-25
165. G. Hong, K.S. Siow, G. Zhiqiang i A.K. Hsieh, "Hard chromium plating from trivalent chromium solution", *Plat. Surf. Finish.* **88** (2001) 69-75
166. T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon i C. Coddet, "Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty)", *J. Mater. Process. Technol.* **152** (2004) 43-55
167. V. Bucher, "DLC coatings as alternative to hard chromium", *Galvanotechnik* **97** (2006) 814-818
168. L.P. Wang, Y. Gao, Q.J. Xue, H.W. Liu i T. Xu, "A novel electrodeposited Ni-P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium", *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 3719-3726
169. F. Pierre, F. Diebold i F. Baruthio, "Biomonitoring of two types of chromium exposure in an electroplating shop", *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **81** (2008) 321-329
170. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi i A. Cornet, "Dry coatings and ecodesign. Part. 1-Environmental performances and chemical properties", *Surf. Coat. Technol.* **204** (2009) 187-196

171. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi i A. Cornet, "Dry coatings and ecodesign. Part. 2-Tribological performances", *Surf. Coat. Technol.* **204** (2009) 197-204
172. Niklad 767: Proceso de níquel químico brillante de alta velocidad. Boletín técnico IP86645. MacDermid Española S.A
173. N. Feldstein i D.J. Lindsay, *Stabilizers for composite electroless plating*, Patent US 6306466 (2001)
174. A. Prats Jaumot, *Deposició de nanocomposites*, Projecte Final de Carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (2004)
175. M. Pla Puigvert, *Aplicació d'un bany de formulació simple per a l'obtenció de dipòsits NiP/SiC i NiP/Si₃N₄*, Projecte Final de Carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (2005)
176. M. Xampeny Händler, *Nanocompòsits de NiP amb partícules ceràmiques: influència dels tensioactius*, Projecte Final de Carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (2006)
177. www.gordonengland.co.uk
178. P. Wu, H.M. Du, X.L. Chen, Z.Q. Li, H.L. Bai i E.Y. Jiang, "Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings", *Wear* **257** (2004) 142-147
179. S.-C. Wang i W.-C.J. Wei, "Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite", *Mater. Chem. Phys.* **78** (2003) 574-580
180. A. Grosjean, M. Rezrazi, P. Bercot i M. Tachez, "Adaptation of a mathematical model to the incorporation of silicon carbide particles in an *electroless* nickel deposit", *Met. Finish.* **96** (1998) 14-17
181. V. Médout-Marère, A. El Ghzaoui, C. Charnay, J.M. Douillard, G. Chauveteau i S. Partyka, "Surface Heterogeneity of Passively Oxidized Silicon Carbide Particles: Hydrophobic-Hydrophilic Partition", *J. Colloid Interface Sci.* **223** (2000) 205-214
182. G. Jiaqiang, L. Lei, W. Yating, S. Bin i H. Wenbin, "*Electroless* Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles", *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 5836-5842
183. J.N. Balaraju i K.S. Rajam, "Preparation and characterization of autocatalytic low phosphorus nickel coatings containing submicron silicon nitride particles", *J. Alloys Compd.* **459** (2008) 311-319
184. J.-W. Yoon, J.-H. Park, C.-C. Shur i S.-B. Jung, "Characteristic evaluation of *electroless* nickel-phosphorus deposits with different phosphorus contents", *Microelectron. Eng.* **84** (2007) 2552-2557
185. K.G. Keong, W. Sha i S. Malinov, "Hardness evolution of *electroless* nickel-phosphorus deposits with thermal processing", *Surf. Coat. Technol.* **168** (2003) 263-274
186. C.F. Malfatti, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodrigues i J.-P. Bonino, "The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 6318-6324

187. R. Tarozaitė, O. Gyliene i G. Stalnionis, "Adipate adsorption and its incorporation into NiP coatings from citrate *electroless* nickel plating solutions", *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2208-2213
188. J.F. Archard, "Contact and rubbing of flat surfaces", *J. Appl. Phys.* **24** (1953) 981-988
189. P.C. Jindal i D.T. Quinto, "Load dependence of microhardness of hard coatings", *Surf. Coat. Technol.* **36** (1988) 683-694
190. J. Musil, F. Kunc, H. Zeman i H. Polakova, "Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **154** (2002) 304-313
191. J.-H. Ahn i D. Kwon, "Micromechanical estimation of composite hardness using nanoindentation technique for thin-film coated system", *Mater. Sci. Eng., A* **285** (2000) 172-179
192. J. Lesage, A. Pertuz, E.S. Puchi-Cabrera i D. Chicot, "A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests", *Thin Solid Films* **497** (2006) 232-238
193. I.M. Hutchings, "Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach", *Tribol. Int.* **31** (1998) 5-15
194. "ISO 14577 Parts 1, 2 and 3: 2002 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters", *ISO Central Secretariat*, Rue de Varembe 1, 1211 Geneva, Switzerland
195. J.J. Roa, X.G. Capdevila, M. Martínez, F. Espiell i M. Segarra, "Nanohardness and Young's modulus of YBCO samples textured by the Bridgman technique", *Nanotechnology* **18** (2007) 385701
196. W.D. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Reverté, Barcelona (1996)
197. G.E. Dieter, "Mechanical metallurgy", McGraw-Hill, London (1986)
198. V.P. Greco, "Electrocomposites and their benefits", *Plat. Surf. Finish.* **76** (1989) 62-67
199. www.wikipedia.org
200. www.esa.int
201. K. Lu, L. Lu i S. Suresh, "Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale", *Science* **324** (2009) 349-352
202. W.C. Oliver i G.M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", *J. Mater. Res.* **19** (2004) 3-20
203. W.D. Nix, "Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques", 11th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-11), Prague, Czech Republic (1997)
204. C.A. Schuh, "Nanoindentation studies of materials", *Mater. Today* **9** (2006) 32-40
205. J.G. Swadener, E.P. George i G.M. Pharr, "The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes", *J. Mech. Phys. Solids* **50** (2002) 681-694

206. B. Yang i H. Vehoff, "Dependence of nanohardness upon indentation size and grain size - A local examination of the interaction between dislocations and grain boundaries", *Acta Mater.* **55** (2007) 849-856
207. W.D. Nix i H.J. Gao, "Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity", *J. Mech. Phys. Solids* **46** (1998) 411-425
208. X.M. Ding, N. Merk i B. Ilschner, "Mechanical behaviour of metallic matrix composite deposits", *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 803-809
209. W.C. Oliver i G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564-1583
210. Å. Kassman, S. Jacobson, L. Erickson, P. Hedenqvist i M. Olsson, "A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings", *Surf. Coat. Technol.* **50** (1991) 75-84
211. R. Gahlin, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Jacobson i S. Hogmark, "The crater grinder method as a means for coating wear evaluation -- an update", *Surf. Coat. Technol.* **90** (1997) 107-114
212. Ó. Luengo López, *Estudio tribológico de fricción y desgaste de capas de aleación NiP mediante el método de Ball On Disk*, Projecte Final de Carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (2008)
213. I.R. Aslanyan, J.-P. Bonino i J.-P. Celis, "Effect of reinforcing submicron SiC particles on the wear of electrolytic NiP coatings: Part 2: Bi-directional sliding", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 581-589
214. B. Bhushan, "Wear and mechanical characterisation on micro- to picoscales using AFM", *Int. Mater. Rev.* **44** (1999) 105-117
215. A. Borruto, G. Crivellone i F. Marani, "Influence of surface wettability on friction and wear tests", *Wear* **222** (1998) 57-65
216. B. Bozzini, C. Martini, P.L. Cavallotti i E. Lanzoni, "Relationships among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behavior of electroless Ni-P(9%)/B4C films", *Wear* **225-229** (1999) 806-813
217. M. Shafiei i A.T. Alpas, "Effect of sliding speed on friction and wear behaviour of nanocrystalline nickel tested in an argon atmosphere", *Wear* **265** (2008) 429-438
218. S. Tao i D.Y. Li, "Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition", *Nanotechnology* **17** (2006) 65-78
219. A. Krupicka, M. Johansson i A. Hult, "Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings", *Prog. Org. Coat.* **46** (2003) 32-48
220. Y. Xie i H.M. Hawthorne, "Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test", *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 121-129



Apèndix

Preparació de compòsits de Ni/SiC i Ni/Si₃N₄ per electrodeposició a partir d'un bany de sulfamat

1 Introducció

L'electrodeposició és una via electroquímica alternativa a l'*electroless* per a l'obtenció de recobriments compòsits. Els dipòsits obtinguts per aquesta tècnica poden tenir propietats diferents als obtinguts per *electroless* i amplien el ventall d'aplicacions d'aquest tipus de materials. Aquesta metodologia ha estat objecte d'investigació durant les últimes dècades i les primeres aplicacions industrials daten del 1970. Amb el sorgiment dels materials nanoestructurats, les tècniques d'electrodeposició obren una nova ruta cap a una varietat de nous nanomaterials, incloent dipòsits nanocristal·lins, nanofils, nanotubs, nanomulticapes i nanocompòsits, amb la millora de propietats com ara la duresa, la resistència elèctrica i la magnetoresistència i obrint noves aplicacions en el camp dels circuits impresos, els sistemes d'emmagatzematge d'energia i memòria i els microdispositius per a sistemes microelectromecànics (MEMS)^{1,2}.

Com a part final del projecte de tesi s'ha iniciat un estudi de l'electrodeposició de compòsits Ni/SiC i Ni/Si₃N₄ a partir d'un bany de sulfamat de níquel amb l'objectiu d'observar la versatilitat de la tècnica, els efectes de diferents paràmetres sobre el procés de codeposició i les propietats dels dipòsits obtinguts.

En aquest annex es recullen de manera esquemàtica el treball realitzat i els resultats obtinguts més rellevants, després d'una breu introducció per contextualitzar el treball.

-
1. M. Musiani, "Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science", *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3397-3402
 2. C.T.J. Low, R.G.A. Wills i F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 371-383

1.1 Per què un bany de sulfamat de níquel?

Un dels electròlits més emprats industrialment per a l'electrodeposició de níquel amb aplicacions funcionals és el bany de sulfamat de níquel, que permet obtenir recobriments amb propietats diferents a les que es poden obtenir a partir d'un bany de sulfat/clorur de níquel (bany Watts)³. Alguns exemples dels dipòsits obtinguts amb aquest bany són els recobriments per a soldadura, conductivitat elèctrica, resistència al desgast, etc. on es requereixen gruixos elevats, fins i tot de l'ordre dels mm.

Les primeres investigacions amb banys de sulfamat es remunten al 1930, i existeixen formulacions per a l'obtenció de recobriments de diversos metalls, com Cu, Ag, Fe, Ni, Co, Pb, Cd, Zb i Rh, entre d'altres. La principal característica del bany és la seva capacitat per produir dipòsits d'elevada puresa, dúctils i amb una tensió interna molt reduïda. Per exemple, la tensió interna mínima assolida per un dipòsit de níquel obtingut a partir d'un bany Watts és de ~180 MPa. En canvi, els recobriments de níquel obtinguts a partir d'un bany de sulfamat tenen una tensió interna de ~28 MPa. És ben conegut que una tensió interna massa elevada pot produir el trencament del dipòsit i, si la seva adherència amb el substrat és pobra, pot aixecar-se amb facilitat.

Un altre avantatge de treballar amb banys de sulfamat de níquel és que permeten l'aplicació de densitats de corrent elevades en comparació amb d'altres solucions de níquel. Comparat amb el Watts, i sota les mateixes condicions d'agitació i temperatura, el bany de sulfamat pot produir dipòsits a una densitat de corrent un 50 – 100% més elevada.

A més, els banys de sulfamat són fàcils de preparar i mantenir. La Taula 1 mostra la composició típica d'un bany de sulfamat i les funcions principals dels seus components.

Component	Concentració / gL ⁻¹	Funció
Sulfamat de níquel, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	~ 400	Font de níquel Reducció de la tensió interna (ió sulfamat)
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0 – 10	Prevenició de la polarització de l'ànode
H ₃ BO ₃	30 – 55	Regulador de pH ⁴
Condicions d'operació		
pH	3,5 – 4,5	<pH, hidròlisi del sulfamat
T	50 °C	

Taula 1. Composició d'un bany de sulfamat de níquel per a l'electrodeposició de níquel, condicions d'operació i funció principal de cada un dels components.

Pel que fa als recobriments compòsits, la major part dels estudis sobre codeposició de partícules s'ha fet emprant com a base el níquel Watts, per ser molt més econòmic que el

3. D. Baudrand, "Nickel sulfamate plating, its mystique and practicality", *Met. Finish.* 94 (1996) 15-18

4. Y. Tsuru, M. Nomura i F.R. Foulkes, "Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath", *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 629-634

bany de sulfamat^{5,6,7,8,9,10,11,12}. Atès que cadascun d'aquests banys proporciona dipòsits de níquel amb prestacions diferents, en aquest treball s'ha plantejat l'estudi del procés utilitzant el bany de sulfamat.

1.2 Procés d'electrocristal·lització de níquel

Els estudis experimentals de la formació electroquímica de noves fases es poden fer per observació directa de la superfície de l'elèctrode^{13,14}, determinant l'evolució amb el temps dels cristalls de la superfície, o bé pel procediment indirecte de relacionar el corrent amb el nombre de nuclis, per la qual cosa cal conèixer la velocitat de creixement del dipòsit. En la formació electroquímica de noves fases metàl·liques, l'etapa de transferència de càrrega és normalment ràpida i la velocitat de creixement dels nuclis ve determinada per la transferència de massa dels ions metàl·lics als centres en creixement. Aquest procés de nucleació i creixement ha estat estudiat des dels anys 80 per nombrosos autors que desenvoluparen models per tal d'explicar el creixement bi o tridimensional d'estructures cristal·lines sota diferents condicions^{15,16}. Generalment, els estudis cinètics d'aquest tipus de processos es fan potencioestàticament, ja que cal esperar que a un sobrepotencial constant les velocitats de nucleació i creixement romanguin constants, fet que facilita la interpretació dels resultats. Els models més utilitzats es basen en la teoria BFT¹⁷, que permet calcular una expressió per a l'evolució de la densitat de corrent a partir de les

-
- 5 F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke i S. Steinhauser, "Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic", *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3063-3070
- 6 I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransær i J.P. Celis, "Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel", *Corros. Sci.* **45** (2003) 1173-1189
- 7 E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, M. Salvo, F. Smeacetto, G. Gautier, R. Seddon i R. Martin, "Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings", *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2556-2562
- 8 P. Gyftou, E.A. Pavlatou i N. Spyrellis, "Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites", *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 5910-5916
- 9 C. Zanella, M. Lekka i P.L. Bonora, "Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of micro- and nano-nickel matrix composite coatings", *J. Appl. Electrochem.* **39** (2009) 31-38
- 10 T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich i A. Leopold, "Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano)particles", *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2399-2408
- 11 M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou i N. Spyrellis, "Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings", *Surf. Coat. Technol.* **195** (2005) 325-332
- 12 N.K. Shrestha, I. Miwa i T. Saji, "Composite plating of Ni/SiC using a cationic surfactant with an azobenzene group", *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C106-C109
- 13 A.N. Correia, S.A.S. Machado i L.A. Avaca, "Direct observation of overlapping of growth centres in Ni and Co electrocrystallisation using atomic force microscopy", *J. Electroanal. Chem.* **488** (2000) 110-116
- 14 D. Grujic i B. Pesic, "Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions", *Electrochim. Acta* **51** (2006) 2678-2690
- 15 Budevski, G. Staikov i W.J. Lorenz, "Electrochemical phase formation and growth", Wiley-VCH, Cambridge (1996)
- 16 M. Paunovic i M. Schlesinger, "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Wiley-Interscience, New York (1998)
- 17 Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental methods in electrochemistry", Ellis Horwood, New York (1990)

velocitats d'aparició dels nuclis sobre els centres actius de la superfície. Un cop considerat el solapament entre els nuclis en creixement, aquest model prediu unes corbes $I-t$ que s'ajusten força bé a les obtingudes experimentalment^{18,19}.

Per tal de comprovar l'aplicabilitat del model, resulten particularment útils dos casos extrems que es donen quan la velocitat de nucleació és molt petita i els nuclis es van formant contínuament (nucleació progressiva), o quan és molt gran i el nombre màxim de nuclis s'assoleix immediatament després de pertorbar el potencial (nucleació instantània). En aquestes condicions resulten útils les representacions reduïdes, en les quals es representen les dades experimentals en un sistema de coordenades normalitzades a les del màxim de la corba $I-t$ experimental (Equació 1 i Equació 2).

Equació 1.
$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2$$

Equació 2.
$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2$$

1.3 Codeposició de partícules per electrodeposició

Existeixen diferents models que intenten explicar la incorporació de partícules durant un procés d'electrodeposició^{20,21,22,23,24}. Aquests models consideren etapes com el transport de les partícules per electroforesi, la seva inclusió mecànica a la matriu en creixement, l'adsorció, la difusió/convecció de les partícules cap al càtode, etc. Un dels models més acceptats, tot i saber que és molt simple, és el de Guglielmi²³, que estableix una relació quantitativa entre la concentració de partícules i la densitat de corrent i la quantitat de partícules incorporades.

18 N.M. Martyak i R. Seefeldt, "Comparison of nickel methanesulfonate and nickel sulfamate electrolytes", *Plat. Surf. Finish.* **91** (2004) 32-37

19 Z. Petrovic, M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac i S. Omanovic, "The nucleation of Ni on carbon microelectrodes and its electrocatalytic activity in hydrogen evolution", *Thin Solid Films* **513** (2006) 193-200

20 C.T.J. Low, R.G.A. Wills i F.C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 371-383

21 I. Shao, P.M. Vereecken, R.C. Cammarata i P.C. Searson, "Kinetics of Particle Codeposition of Nanocomposites", *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C610-C614

22 P.M. Vereecken, I. Shao i P.C. Searson, "Particle codeposition in nanocomposite films", *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2572-2575

23 J.P. Celis, J.R. Roos i C. Buelens, "A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix", *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1402-1408

24 N. Guglielmi, "Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths", *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1009-1012

En general, es pot considerar que les etapes involucrades en la codeposició de partícules en un dipòsit metàl·lic en creixement són (Figura 1):

1. Formació d'un núvol iònic al voltant de les partícules en el si de l'electròlit
2. Convecció cap al càtode
3. Difusió a través de la capa límit hidrodinàmica
4. Difusió a través de la capa límit de concentració
5. Adsorció a la superfície del càtode on les partícules queden atrapades en el dipòsit metàl·lic.

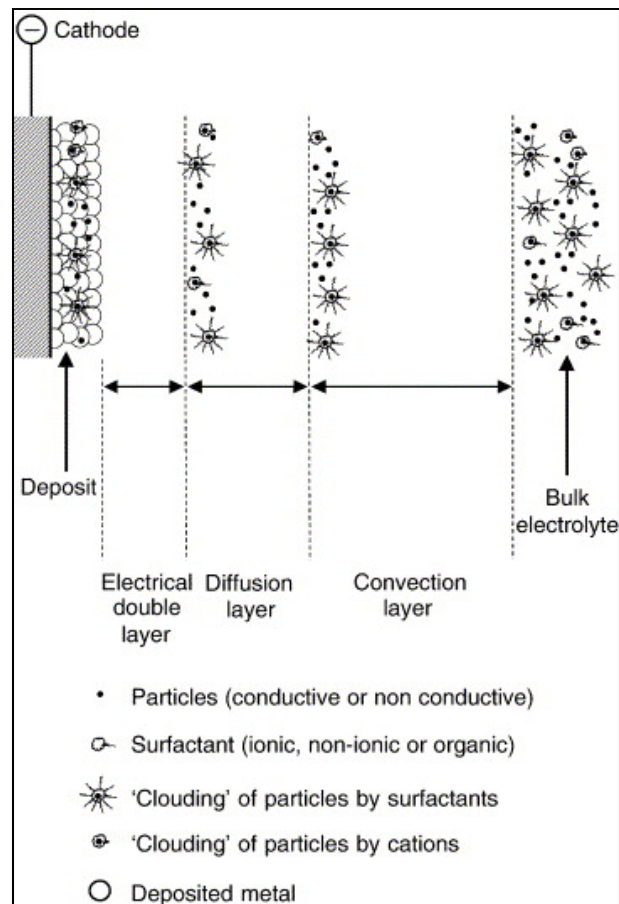


Figura 1. Etapes del mecanisme de codeposició de partícules en un dipòsit metàl·lic²⁵.

Però aquest model simplificat no explica els efectes de la incorporació de les partícules en l'electrocristal·lització del metall, ja que la inclusió de les partícules pot causar una

25 J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer i C. Buelens, "Development of composite plating for advanced materials", *J. Met.* **42** (1990) 60-63

reducció de l'àrea superficial del càtode (si les partícules són no conductores) o un increment (si són conductores). En qualsevol cas, aquest conjunt d'etapes sí que permeten intuir quines variables del procés afectaran les característiques del compòsit obtingut: les característiques de la partícula (tipus, dimensions i concentració), els paràmetres d'operació (temperatura, densitat de corrent, pH i hidrodinàmica) i la composició de l'electròlit (concentració, presència de surfactants i additius).

1.3.1 Efecte de la densitat de corrent aplicada

Pel que fa al mode d'obtenció i des del punt de vista industrial, els compòsits se solen obtenir galvanostàticament, de forma majoritària emprant corrent directe (DC) o darrerament també amb corrent polsant (PC).

L'aplicació de corrent posant ha permès incrementar el grau d'incorporació de partícules, així com la producció d'un ampli ventall de dipòsits amb diferents composicions i propietats. En general, les tècniques polsants combinen densitats de corrent elevades amb temps d'aplicació molt curts, fet que provoca una gran formació de nuclis als què s'impedeix el creixement: els dipòsits obtinguts poden tenir unes mides cristal·lines molt petites, fins i tot nanomètriques. La tècnica del corrent polsant directe (PC) es basa en alternar dos o més corrents catòdics durant diferents temps de deposició (Figura 2). La tècnica del corrent polsant invers (PRC) té les mateixes característiques però aplica un corrent catòdic durant el temps *on* i un corrent anòdic durant el temps *off* (Figura 3). Durant el pols anòdic es dissol part del metall dipositat al pols catòdic, preferentment de les zones d'alta densitat de corrent, de manera que es produeix un anivellament del dipòsit. Aquest fet permet reduir el nombre d'additius i, en el cas dels compòsits, sembla afavorir la incorporació de les partícules.

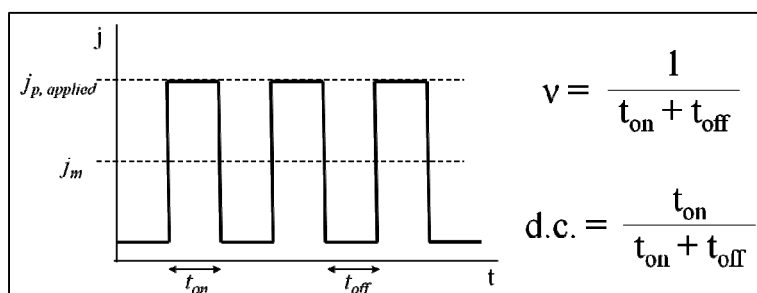


Figura 2. Evolució de la densitat de corrent amb el temps i definició dels paràmetres característics de la tècnica de corrent polsant (PC). dc: *duty cycle*.

En el cas dels compòsits amb matriu de níquel s'ha comprovat que, en cas de treballar amb corrent directe, la incorporació de nanopartícules inhibeix el creixement dels nuclis de níquel. En canvi, quan es treballa en règim de corrent polsant, el factor determinant és la longitud del pols, que permet la codeposició selectiva de partícules de mida petita mentre

que les partícules més grans són apartades de la superfície durant el període de pols anòdic; el resultat final és un dipòsit més fi i amb menys aglomeracions²⁶. D'altra banda, s'ha comprovat que amb un augment de la densitat de corrent aplicada s'obtenen dipòsits de microestructura rugosa i amb menys nanopartícules incorporades²⁷.

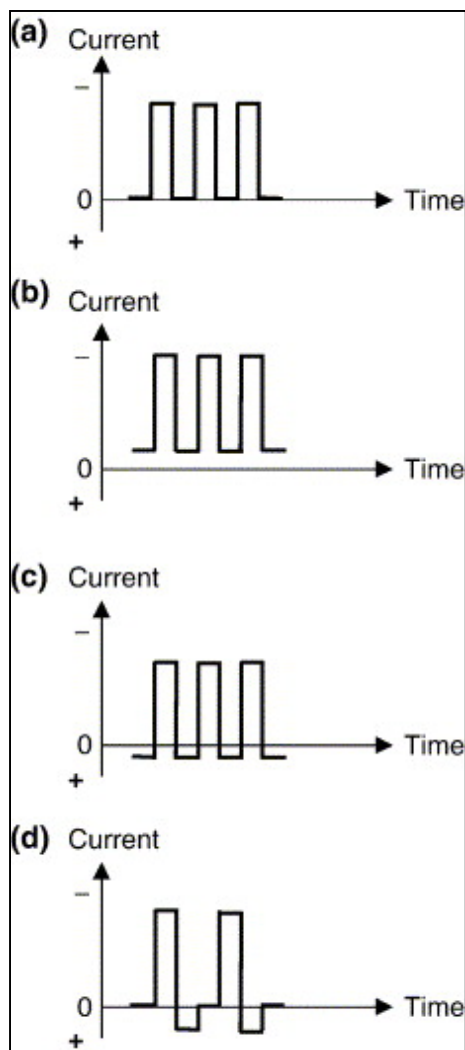


Figura 3. Diferents modes d'aplicació de la densitat de corrent durant l'electrodeposició amb corrent polsant (PC): a) PC amb corrent zero durant el t_{off} , b) PC amb corrent catòdic durant el t_{off} , c) PRC amb corrent anòdic durant el t_{off} . d) PRC amb combinació de corrent zero i anòdic durant el t_{off} .

26 J. Steinbach i H. Ferkel, "Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed DC electroplating", *Scr. Mater.* **44** (2001) 1813-1816

27 J. Fransaer, E. Leunis, T. Hirato i J.P. Celis, "Aluminium composite coatings containing micrometre and nanometre-sized particles electroplated from a non-aqueous electrolyte", *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 123-128

2 Objectius

L'objectiu general d'aquesta part del treball és comprovar la viabilitat dels compòsits Ni electrolític/partícula ceràmica a partir d'un bany de sulfamat. A tal efecte, els objectius concrets són:

- Breu estudi del comportament electroquímic del níquel obtingut a partir d'un bany de sulfamat.
- Obtenció i caracterització dels dipòsits de Ni, Ni/SiC i Ni/Si₃N₄ sota diferents condicions experimentals:
 - Electrodeposició per corrent directe (DC): a una concentració determinada de partícules, estudi de la seva incorporació i del seu efecte sobre la resposta electroquímica dels dipòsits obtinguts.
 - Electrodeposició per corrent polsant (PC): estudi de la influència dels diferents paràmetres del pols aplicat sobre les característiques dels dipòsits obtinguts i la incorporació de les partícules.

3 Procediment experimental

3.1 Composició del bany i condicions d'operació generals

Tots els experiments s'han dut a terme en una cel·la electroquímica convencional de tres elèctrodes amb camisa de termostatització. Els elèctrodes emprats han estat:

- Elèctrode de referència: Ag/AgCl/NaCl (1M) ($E = 0,222$ V). Tots els potencials descrits en aquest treball estan referits a aquest elèctrode.
- Elèctrode auxiliar: Pt, Ni
- Elèctrode de treball de disc rotatori: carboni vitri (d'àrea 0,0707 i 0,1256 cm²), Fe (d'àrea 0,5026 cm²).

Composició del bany i condicions d'operació generals	
Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O, <i>p.a.</i>	30 – 300 gL ⁻¹ (0,09 – 0,93 M)
NiCl ₂ ·6H ₂ O, <i>p.a.</i>	0,5 – 5 gL ⁻¹ (0,002 – 0,02 M)
H ₃ BO ₃ , <i>p.a.</i>	30 gL ⁻¹ (0,49 M)
SDS (NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄), tensioactiu aniònic	0 – 15 gL ⁻¹
DTAC (NH ₄ C ₁₅ H ₃₀ Cl), tensioactiu catiònic	0 – 15 gL ⁻¹
Partícules (micro-SiC, micro-Si ₃ N ₄ , nano-SiC i nano-Si ₃ N ₄)	30 gL ⁻¹
Temperatura, T	50 °C
Agitació	Magnètica
pH	4
Rotació de l'elèctrode de disc rotatori, ω	0 – 500 rpm
Desoxigenació prèvia a cada experiment	Argó

Taula 2. Composició del bany i les condicions d'operació comunes a tots els experiments d'electrodeposició de Ni i els seus compòsits.

La Taula 2 resumeix la composició del bany i les condicions d'operació comunes a tots els experiments. Per ajustar el pH i compensar la força iònica quan es treballa a concentracions

baixes de sulfamat de níquel s'ha utilitzat NaOH o àcid sulfàmic, ja que l'ús d'amoníac o àcid sulfúric provocaria la hidròlisi del sulfamat, produint dipòsits de Ni no satisfactoris^{28,29}.

S'ha assajat l'efecte de dos tipus de tensioactius, un aniònic (dodecilsulfat de sodi, SDS) i un catiònic (clorur de dodeciltrimetilamoni, DTAC) sobre el procés de codeposició i la quantitat de partícules incorporades^{30,31}. S'ha preparat una suspensió aquosa de les partícules i el tensioactiu que s'ha mantingut en agitació magnètica durant 30 minuts abans de ser adicionades a la resta de l'electròlit.

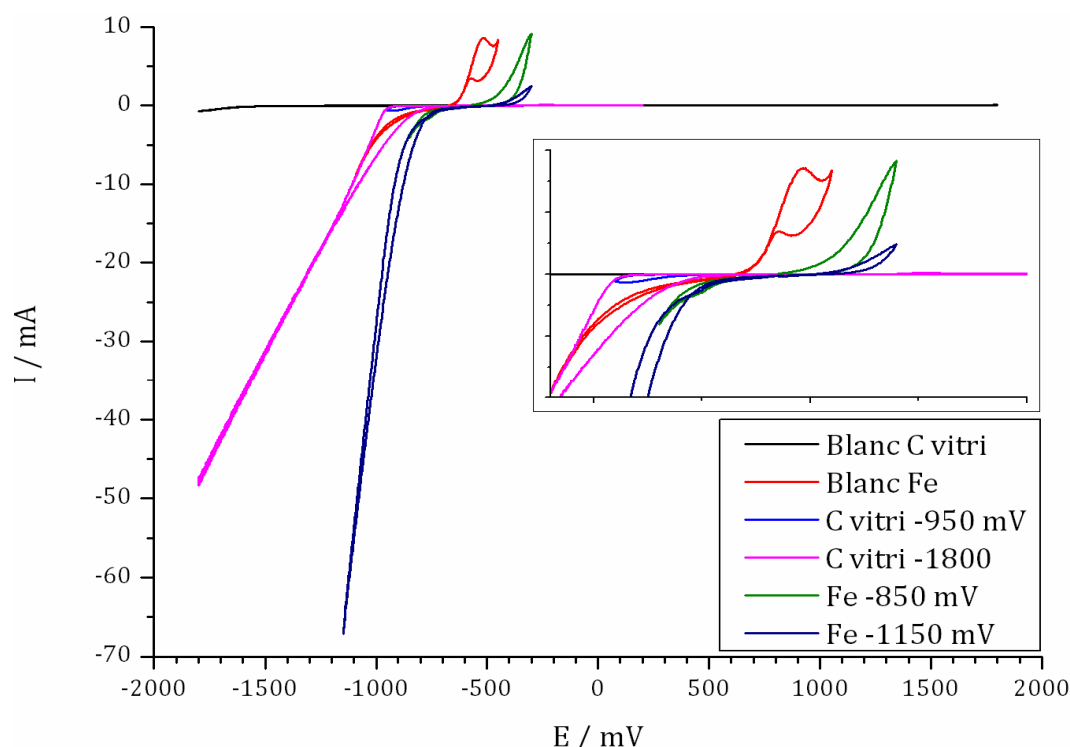


Figura 4. Voltamogrames cíclics del bany de sulfamat de níquel 0,93 M sobre diferents substrats i a diferents potencials d'inversió. $E_{inicial}$ (C vitri) = 100 mV. $E_{inicial}$ (Fe) = -660 mV. v = 50 mVs⁻¹.

3.2 Substrats utilitzats

En aquest treball, s'han emprat com a substrats el carboni vitri i el ferro. La Figura 4 mostra el voltamograma obtingut a partir d'un bany amb i sense espècie activa (el níquel) sobre els dos tipus de substrat. Aquestes corbes indiquen que el carboni vitri és un substrat

28 C.-H. Huang, "Hydrolysis of sulfamate ion in nickel sulfamate solution", *Plat. Surf. Finish.* **81** (1994) 64-68

29 C.S. Lin, P.C. Hsu, L. Chang i C.H. Chen, "Properties and microstructure of nickel electrodeposited from a sulfamate bath containing ammonium ions", *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 925-933

30 C.F. Malfatti, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodrigues i J.-P. Bonino, "The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings", *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 6318-6324

31 M.-D. Ger, "Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants", *Mater. Chem. Phys.* **87** (2004) 67-74

completament inert dins el rang de potencials aplicats i que permet observar netament els processos redox relacionats amb el níquel. A més, el fet de ser un no metall i que la seva superfície sigui fàcil de reproduir, el fan el substrat més adequat per a l'estudi bàsic del procés d'electrodeposició. D'altra banda, el fet que, en els electrolits de treball i dins el marge de potencial considerat, se superposin la resposta electroquímica del Fe i el mateix procés de deposició dificulta l'anàlisi de la resposta i, per tant, el Fe s'ha utilitzat només com a substrat de dipòsits gruixuts per caracteritzar la morfologia i estructura dels compòsits obtinguts.

3.3 Electrodeposició mitjançant l'aplicació de corrent directe (DC)

Per a l'obtenció dels compòsits amb corrent directe s'ha fet primer un estudi mitjançant voltametria cíclica (CV) per tal d'analitzar el comportament general del sistema i escollir les condicions de potencial o corrent per a la deposició. Les característiques del procés s'han analitzat sobre C vitri amb la cronoamperometria (CA) i la cronopotenciometria (CE). Els dipòsits gruixuts sobre Fe s'han obtingut sempre mitjançant cronopotenciometries.

La Taula 3 resumeix les condicions experimentals de potencial, densitat de corrent i temps aplicades en els assaigs d'electrodeposició DC de dipòsits de Ni i compòsits Ni/SiC i Ni/Si₃N₄.

Tècnica	Variable	Rang
Voltametria cíclica	Velocitat d'escombrat, v	10 – 500 mVs ⁻¹
Cronoamperometria	E aplicat	-750 – -1080 mV
	Temps	2 – 30 s
Cronopotenciometria	j aplicada	-0,5 – -10 Adm ⁻²
	Temps	L'adequat per tenir càrrega constant, Q

Taula 3. Condicions experimentals de l'electrodeposició DC.

Per determinar l'eficiència del procés s'han obtingut dipòsits a les mateixes condicions de densitat de corrent o potencial aplicats però a diferents temps, i s'han comparat els gruixos obtinguts en els diferents casos.

3.4 Electrodeposició mitjançant l'aplicació de corrent polsant (PC)

El senyal que s'ha aplicat en aquest estudi és el mode polsant d'ona quadrada (Figura 2), amb les condicions de la Taula 4. S'ha estudiat l'efecte de la densitat de corrent aplicada, el temps i la freqüència de pols i el *duty cycle* (dc) sobre la incorporació de partícules i les propietats dels dipòsits.

Variable	Rang
Densitat de corrent mitjana, j_m	-0,4 – -40 Adm^{-2}
Temps de pols, t_{on} , t_{off}	0,0002 – 5 s
Freqüència de pols, ν	0,1 – 100 Hz
<i>Duty cycle</i> , dc	1 – 90 %

Taula 4. Variables de l'electrodeposició per corrent polsant (PC) de dipòsits de Ni i els seus compòsits.

3.5 Caracterització dels recobriments

Dels dipòsits obtinguts se n'ha caracteritzat la morfologia per microscòpia electrònica de rastreig (SEM), la composició per espectroscòpia d'energia dispersada de raigs X (EDS), l'estructura per difracció de raigs X (XRD) i, en alguns casos, la microduresa per microindentació Vickers.

4 Resultats

4.1 El procés d'electrodeposició de níquel a partir d'un bany sulfamat

L'estudi voltamètric mostra que el dipòsit de níquel obtingut a partir d'un bany de sulfamat està passivat, observant només una càrrega d'oxidació que pels potencials on apareix correspon a les dues formes amb diferent contingut d'hidrogen conegudes com a Ni- α i Ni- β ^{32,33}. El comportament és sempre el mateix, independentment de la velocitat d'escombrat, la velocitat de rotació de l'elèctrode o la concentració de sulfamat de níquel al bany (Figura 6).

L'eficiència del procés d'electrodeposició de níquel s'ha estimat en un 70%.

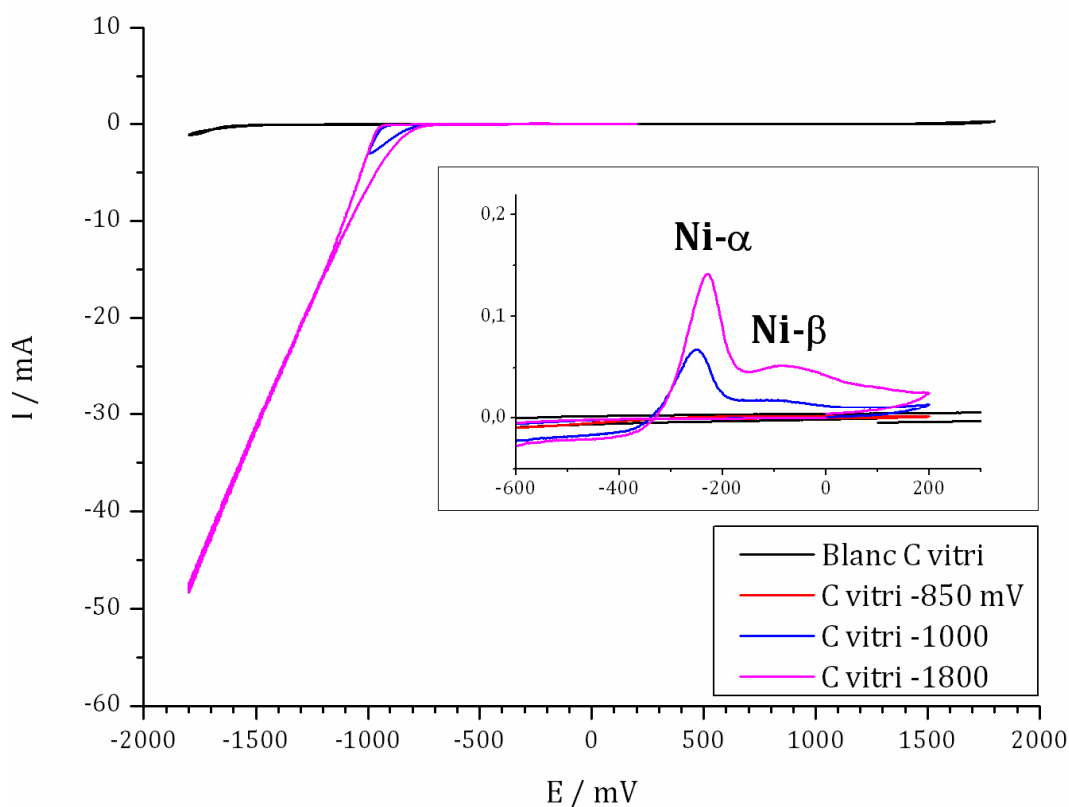


Figura 6. Voltametries obtingudes per electrodeposició DC de níquel sobre carboni vitri a diferents potencials d'inversió. $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,93 \text{ M}$; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\omega = 500 \text{ rpm}$.

32 E. Gomez, C. Muller, W.G. Proud i E. Valles, "Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: influence of potential on deposit morphology", *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 872-876

33 E. Gomez, R. Pollina i E. Valles, "Morphology and structure of nickel nuclei as a function of the conditions of electrodeposition", *J. Electroanal. Chem.* **397** (1995) 111-118

La Figura 7 mostra algunes de les corbes $I-t$ obtingudes a diferents potencials de deposició. La forma de les corbes és característica d'un procés de deposició tridimensional amb control per difusió.

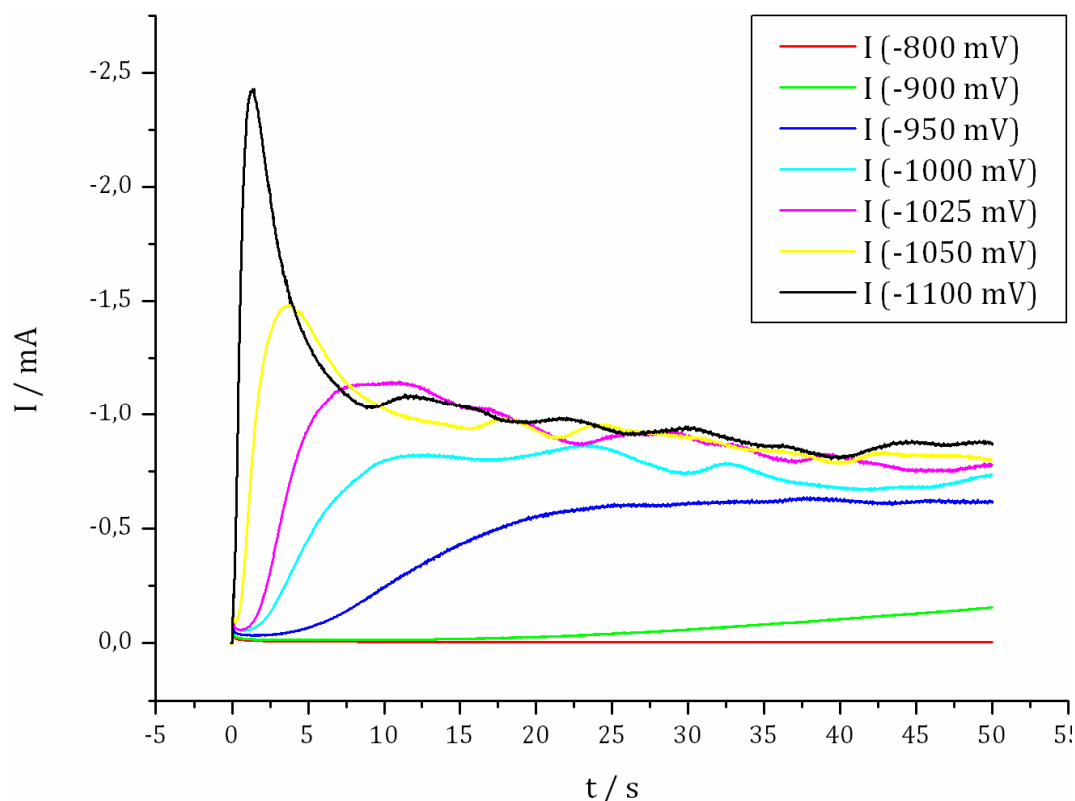


Figura 7. Corbes $j-t$ obtingudes per electrodeposició DC de níquel sobre C vitri a diferents potencials aplicats. $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,93 \text{ M}$; $\omega = 0 \text{ rpm}$.

A partir de la intensitat (I_{max}) i temps (t_{max}) del màxim d'aquestes corbes s'han construït les corresponents representacions reduïdes que han permès establir un creixement tridimensional amb nucleació progressiva (Figura 8). El fet de treballar amb C vitri ha permès analitzar els primers nuclis mitjançant SEM, corroborant la nucleació progressiva del dipòsit de Ni (Figura 9). La mida de gra després de diferents temps d'electrodeposició a -1100 mV és de 58 nm (3 s), 100 nm (5 s) i 193 nm (15 s). Com és habitual en aquest tipus de procés, la mida dels grans disminueix a mesura que augmenta el potencial aplicat³⁴.

34 F. Lantelme, A. Seghioer i A. Derja, "Model of nickel electrodeposition from acidic medium", *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 907-913

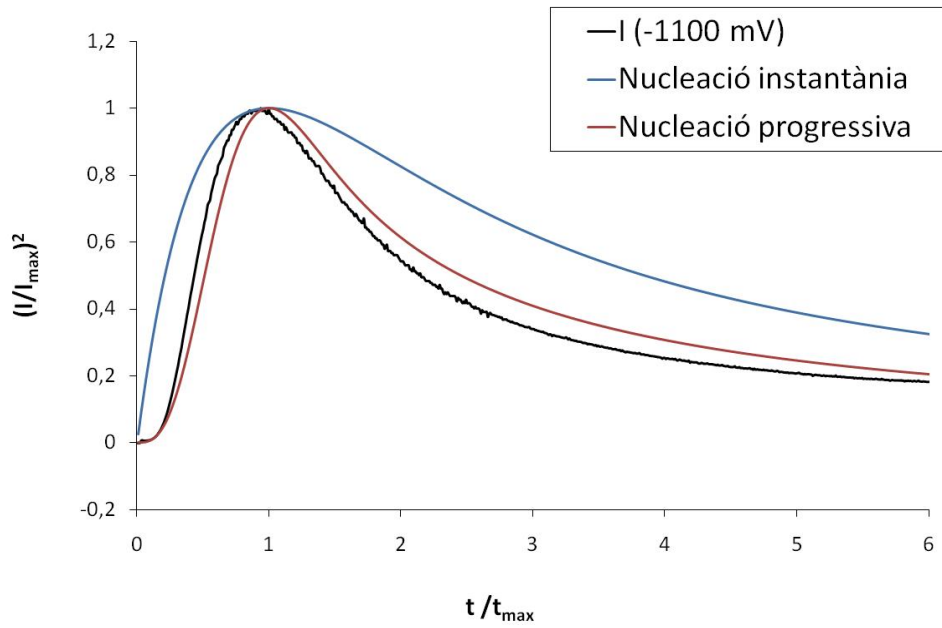


Figura 8. Ajust de la corba j - t obtinguda a -1100 mV als models teòrics de nucleació instantània i progressiva per a l'electrodeposició DC de níquel sobre C vitri. $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,09$ M; $\omega = 0$ rpm.

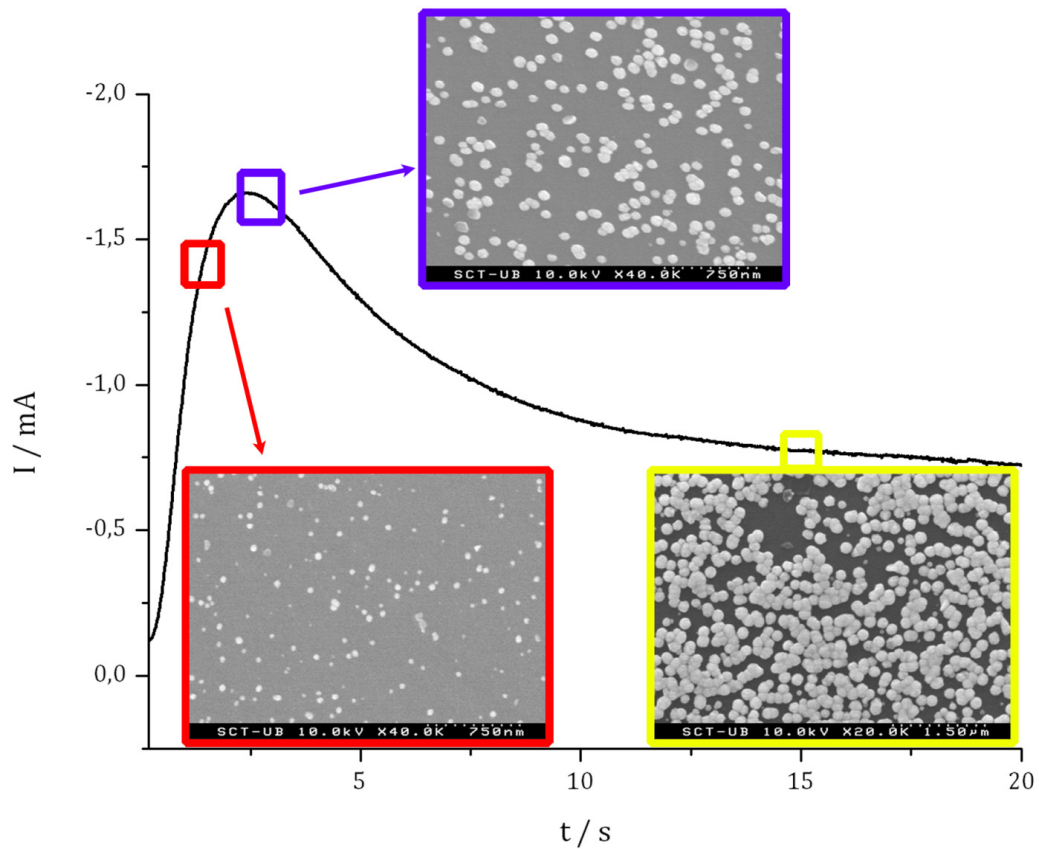


Figura 9. Imatges de SEM dels primers nuclis de Ni obtinguts a -1100 mV després de diferents temps. $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,09$ M; $\omega = 0$ rpm.

Els dipòsits obtinguts en aquestes condicions DC presenten un aspecte gris metàl·lic amb una superfície molt menys lluent que els recobriments de Ni *electroless*. Les anàlisis de la morfologia i de l'estructura dels dipòsits gruixuts obtinguts sobre Fe mostren una clara dependència amb la concentració de sulfamat i, en alguns casos, amb la densitat de corrent. Els dipòsits de níquel obtinguts a partir d'un bany amb una concentració baixa de sulfamat han presentat una morfologia que depèn de la densitat de corrent aplicada, evolucionant cap a una estructura nodular a mida que j augmenta, i s'ha trobat que l'orientació cristal·lina preferent és (220) (Figura 10). A concentració elevada de sulfamat, tots els dipòsits tenen una estructura cristal·lina i una morfologia independents de la densitat de corrent o el potencial aplicats. En aquest cas, l'estructura està molt orientada en la direcció (200), coincidint amb els resultats presentats en d'altres treballs similars i on es conclou també que tant la densitat de corrent com la temperatura tenen poc efecte sobre la microestructura del Ni sulfamat (només una lleugera tendència a augmentar la mida de gra quan la densitat de corrent augmenta o quan la temperatura disminueix)^{35,36,37}.

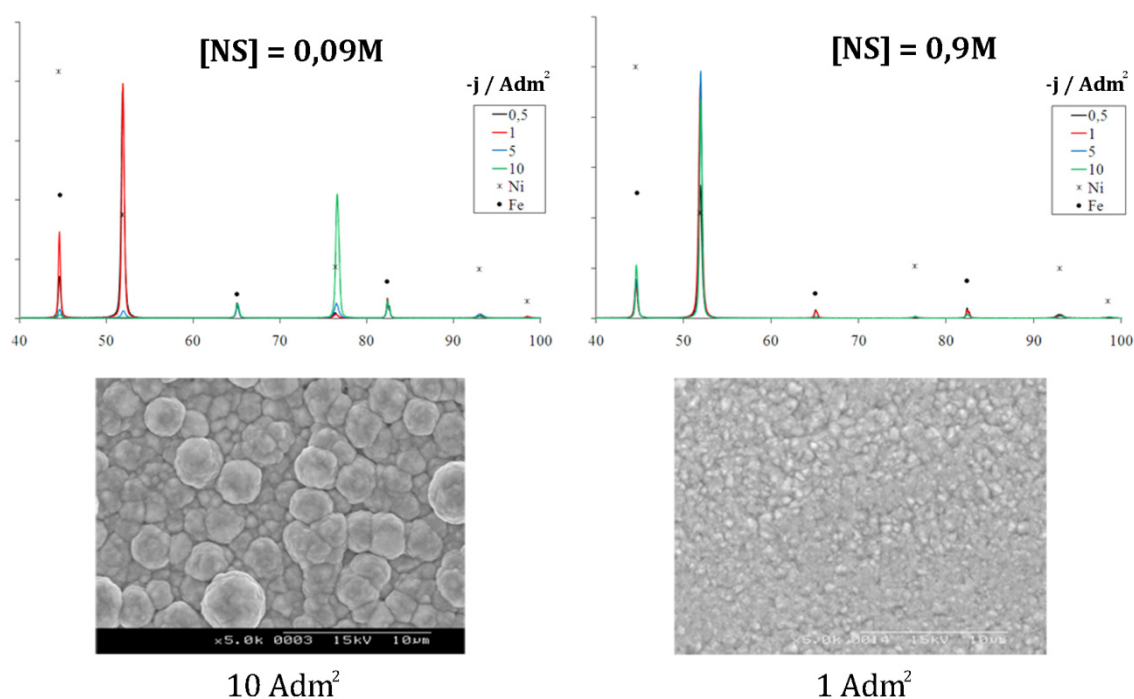


Figura 10. Difractogrames i imatges SEM de la superfície de dipòsits de Ni obtinguts per electrodeposició DC sobre substrats de Fe i sota diferents densitats de corrent aplicades.

35 N.M. Martyak i R. Seefeldt, "Comparison of nickel methanesulfonate and nickel sulfamate electrolytes", *Plat. Surf. Finish.* **91** (2004) 32-37

36 S.W. Banovic, K. Barmak i A.R. Marder, "Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulfamate bath", *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 639-645

37 A.A. Rasmussen, P. Moller i M.A.J. Somers, "Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte", *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 6037-6046

4.2 Obtenció de compòsits per electrodeposició DC

Mitjançant l'electrodeposició DC s'han obtingut dipòsits Ni/micro-Si₃N₄ amb una incorporació màxima de partícules del 14 wt.%, que s'observen homogèniament distribuïdes per tota la matriu i sense formar aglomerats. La quantitat de partícules incorporades augmenta amb la concentració de sulfamat i disminueix amb la densitat de corrent aplicada (Figura 11).

No s'han observat diferències significatives en la resposta electroquímica ni en l'estructura del níquel per efecte de la incorporació de partícules, i la morfologia dels dipòsits presenta les mateixes variacions amb la densitat de corrent que s'observen en els dipòsits sense partícules: la morfologia és independent de j quan els dipòsits s'obtenen a partir d'un bany 0,93M, i és variable quan la concentració de sulfamat és 0,09M.

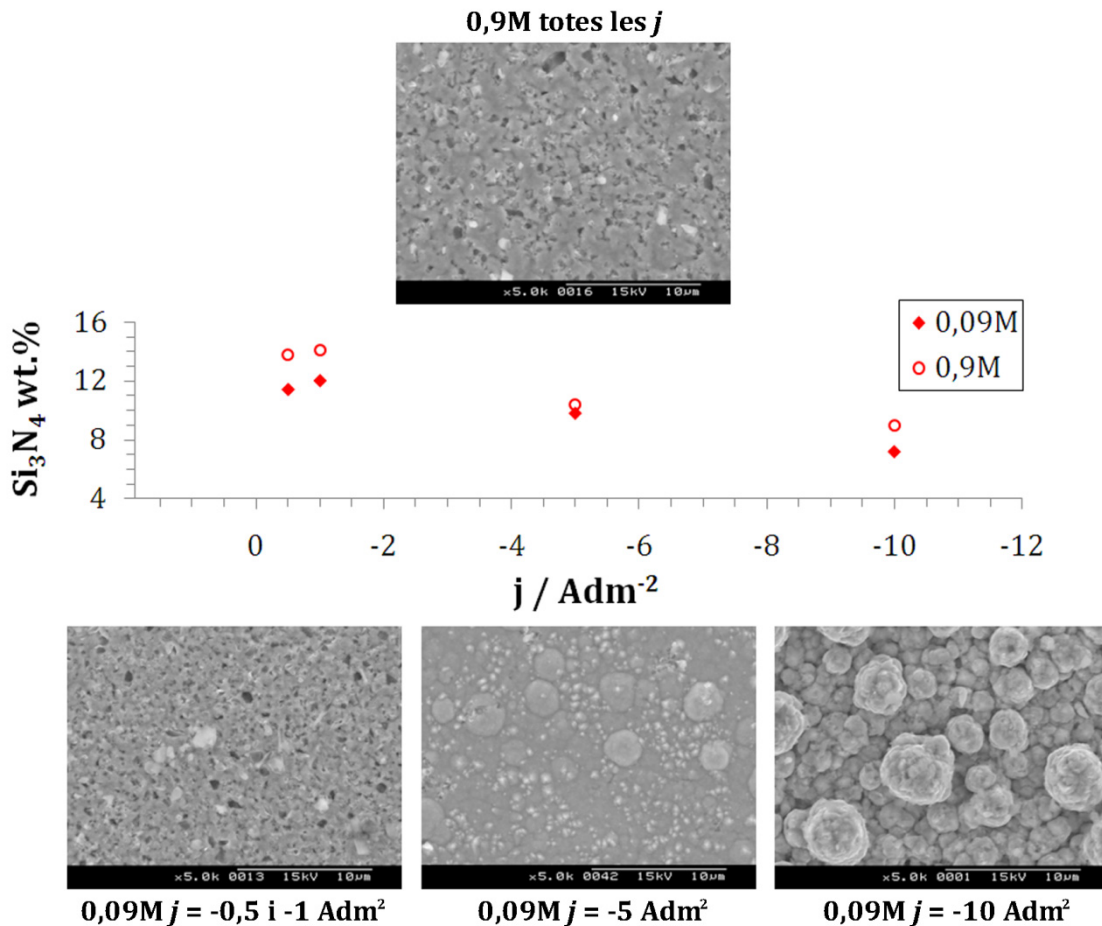


Figura 11. Variació de la morfologia i la quantitat de partícules micro-Si₃N₄ incorporades als dipòsits de níquel en funció de la densitat de corrent aplicada i la concentració de sulfamat de níquel a l'electròlit.

Les partícules de SiC s'han incorporat en menor quantitat que les de Si₃N₄. A partir d'un bany de concentració baixa de sulfamat, la quantitat de partícules micro-SiC incorporades

augmenta amb la densitat de corrent aplicada fins a obtenir un 2,6 wt.% (7,3 vol.%) (Figura 12). Pel que fa al nano-SiC, la seva incorporació és baixa, al voltant d'un 0,5 wt.% (1,4 vol.%). A concentracions de sulfamat elevades i realment operatives, la incorporació és independent de la mida de les partícules i la densitat de corrent aplicada i se situa al voltant del 5 i del 1 wt.% pel micro- i nano-SiC respectivament. Pel que fa a l'eficiència del procés, la presència de les partícules no l'afecta significativament, independentment de la concentració de sulfamat utilitzada (Taula 5).

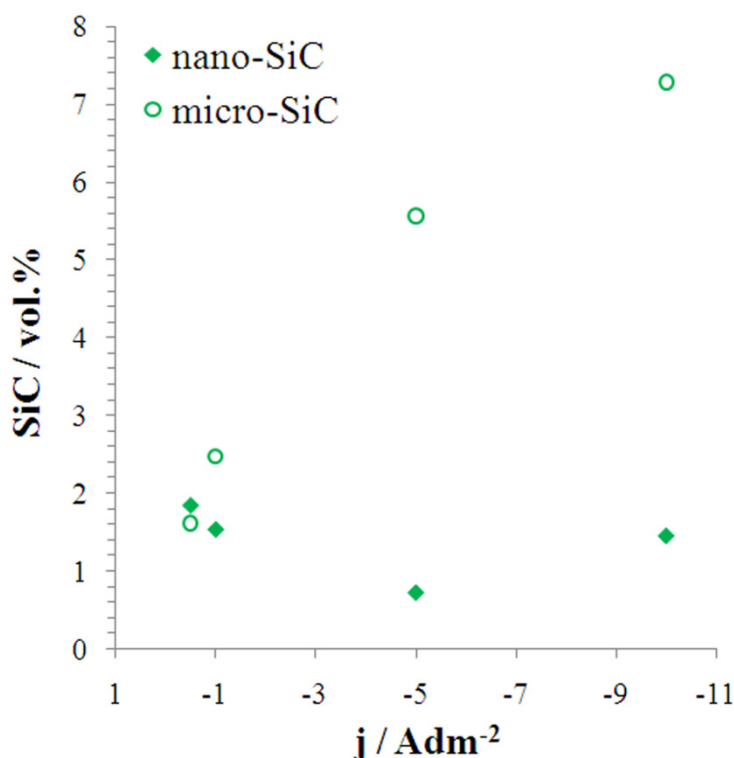


Figura 12. Quantitat de partícules de SiC incorporades als dipòsits de Ni obtinguts per electrodeposició a partir d'un bany amb una concentració de sulfamat de níquel de 0,09 M.

Encara que la incorporació de partícules nano-SiC és baixa, la seva presència al dipòsit promou l'aparició de nòduls a la superfície dels dipòsits obtinguts, fins i tot a densitat de corrent aplicada baixa (Figura 13). Aquesta morfologia nodular associada a la presència del nano-SiC s'ha observat també en els dipòsits compòsits de níquel obtinguts per *electroless*.

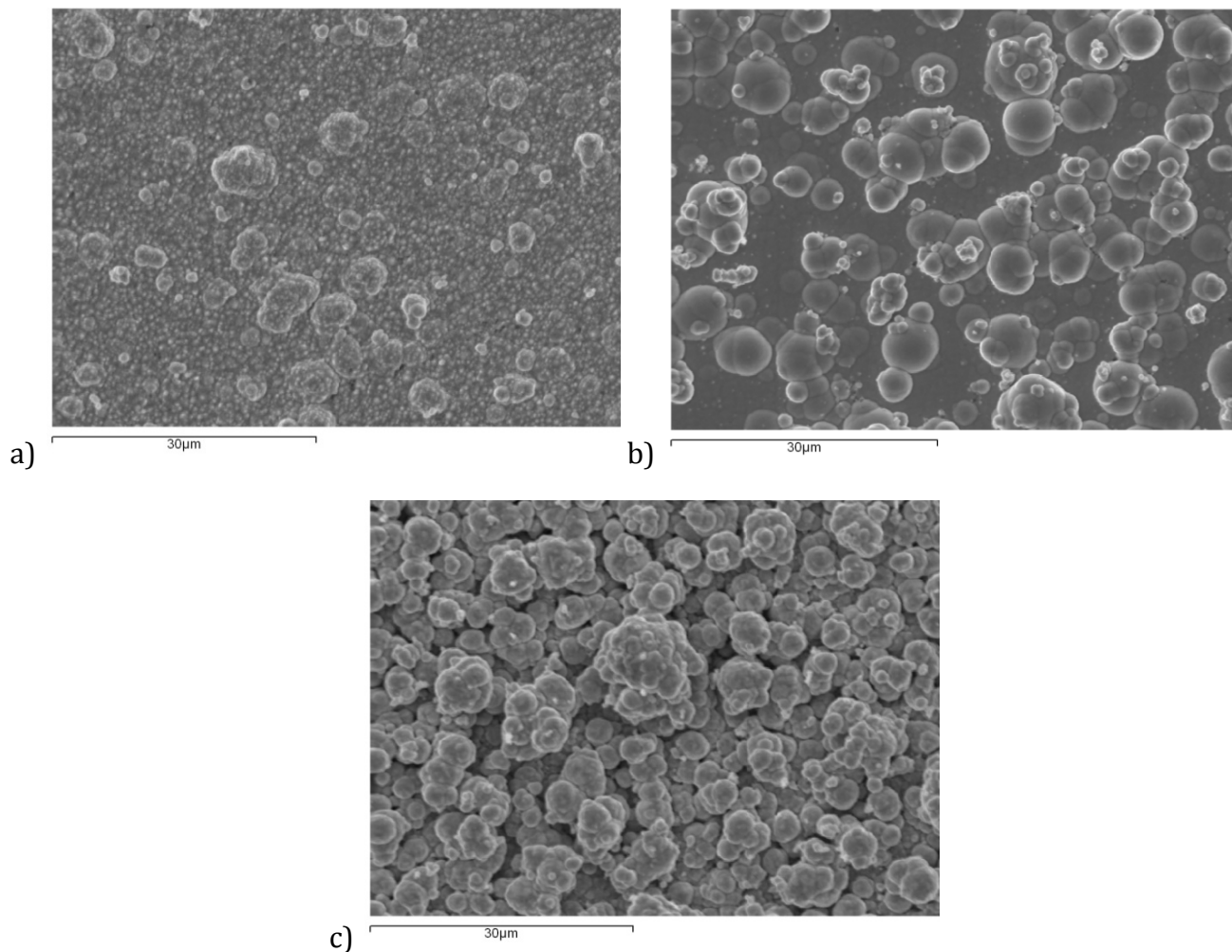


Figura 13. Imatges SEM de la superfície de dipòsits Ni/nano-SiC obtinguts per electrodeposició DC a partir d'un bany amb una concentració de sulfamat de níquel de 0,09 M. a) $j = -1 \text{ Adm}^{-2}$, b) $j = -5 \text{ Adm}^{-2}$ i c) $j = -10 \text{ Adm}^{-2}$.

4.3 Efecte dels tensioactius sobre l'electrodeposició DC de níquel i els seus compòsits

L'addició de DTAC modifica el procés d'electrodeposició de níquel i en desplaça el potencial de deposició cap a valors més negatius. Tractant-se d'un tensioactiu, el comportament està d'acord amb l'adsorció del compost sobre el substrat, fet que dificulta la reducció del níquel, però no millora la codeposició de les nanopartícules de SiC (Figura 14). La presència de DTAC no aconsegueix eliminar completament els nòduls a la superfície i a concentracions elevades els dipòsits estan fortament tensionats, observant-se una formació d'esquerdes important (Figura 14). A densitats de corrent elevades (-5 i -10 Adm^{-2}) l'EDS permet detectar petites quantitats de sofre als dipòsits, fet que pot estar relacionat amb un increment de les tensions internes als dipòsits.

Pel que fa a l'eficiència del procés, en general disminueix quan la concentració de DTAC en el medi augmenta fins al punt que a densitats de corrent elevades s'inhibeix completament la deposició del níquel (Taula 5).

Els mateixos assajos s'han fet addicionant SDS a les mateixes concentracions que el DTAC. En aquest cas no s'ha observat cap influència de l'additiu en el procés d'electrodeposició del níquel, però tampoc s'ha millorat la incorporació de partícules.

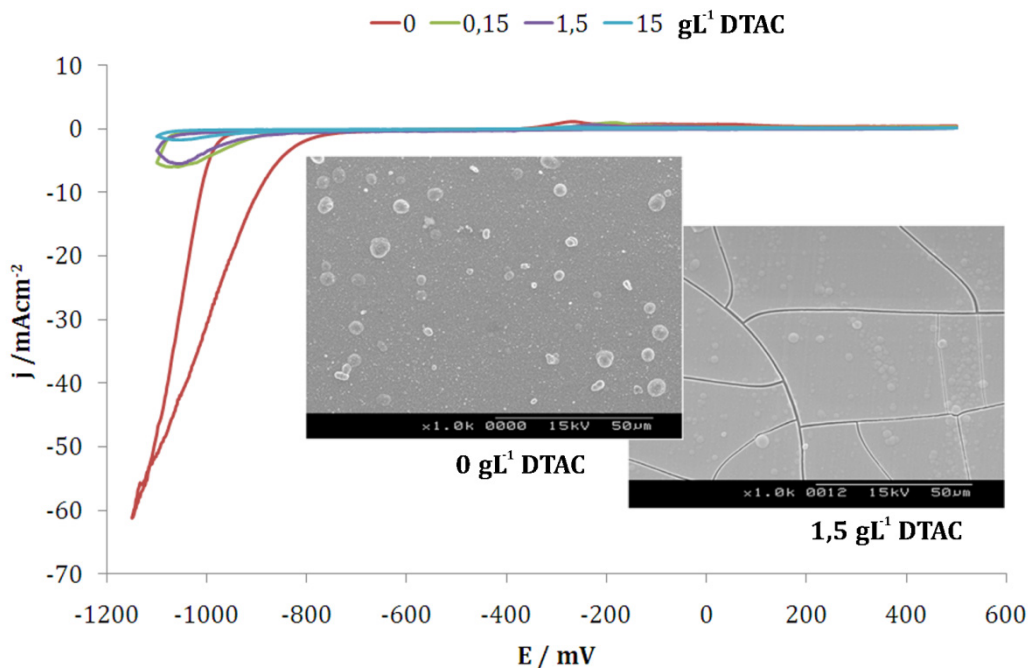


Figura 14. Imatges SEM de l'electrodeposició a -1 Adm^{-2} i resposta voltamètrica del Ni/nano-SiC sobre C vitri a partir d'un bany sulfamat $0,09 \text{ M}$, 30 gL^{-1} de partícules i diferents quantitats de DTAC addicionat. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; $\omega = 500 \text{ rpm}$.

Eficiència / %	$[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,09 \text{ M}$					$[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,93 \text{ M}$		
	Ni	Ni/nano-SiC + gL^{-1} DTAC				Ni	Ni/nano-SiC + gL^{-1} DTAC	
		0	0,15	1,5	15		0	0,15
j / Adm^{-2}								
-0,5	62	66	39	26	31	65	54	37
-1	66	76	57	32	33	69	65	49
-5	78	89	82	fràgil	fràgil	82	84	80
-10	76	78	71	no dipòsit	no dipòsit	76	79	83

Taula 5. Eficiència de l'electrodeposició de Ni i Ni/nano-SiC a partir d'un bany sulfamat en funció de la densitat de corrent aplicada i la concentració del bany i de tensioactiu addicionat.

4.4 Obtenció de compòsits per electrodeposició PC

Mitjançant l'electrodeposició per corrent polsant amb els paràmetres operacionals de la Taula 4, s'ha pogut aplicar una densitat de corrent més elevada i s'han obtingut dipòsits de Ni i Ni/SiC amb la mateixa eficiència que els obtinguts per electrodeposició DC.

A primera vista, els dipòsits obtinguts per PC tenen un aspecte similar als obtinguts per corrent directe. També en aquest cas la presència de partícules de mida nanomètrica de SiC ha provocat la formació de nòduls a la superfície del dipòsit, inclús quan el grau d'incorporació és tan baix que tot just es detecten per EDS (Figura 15).

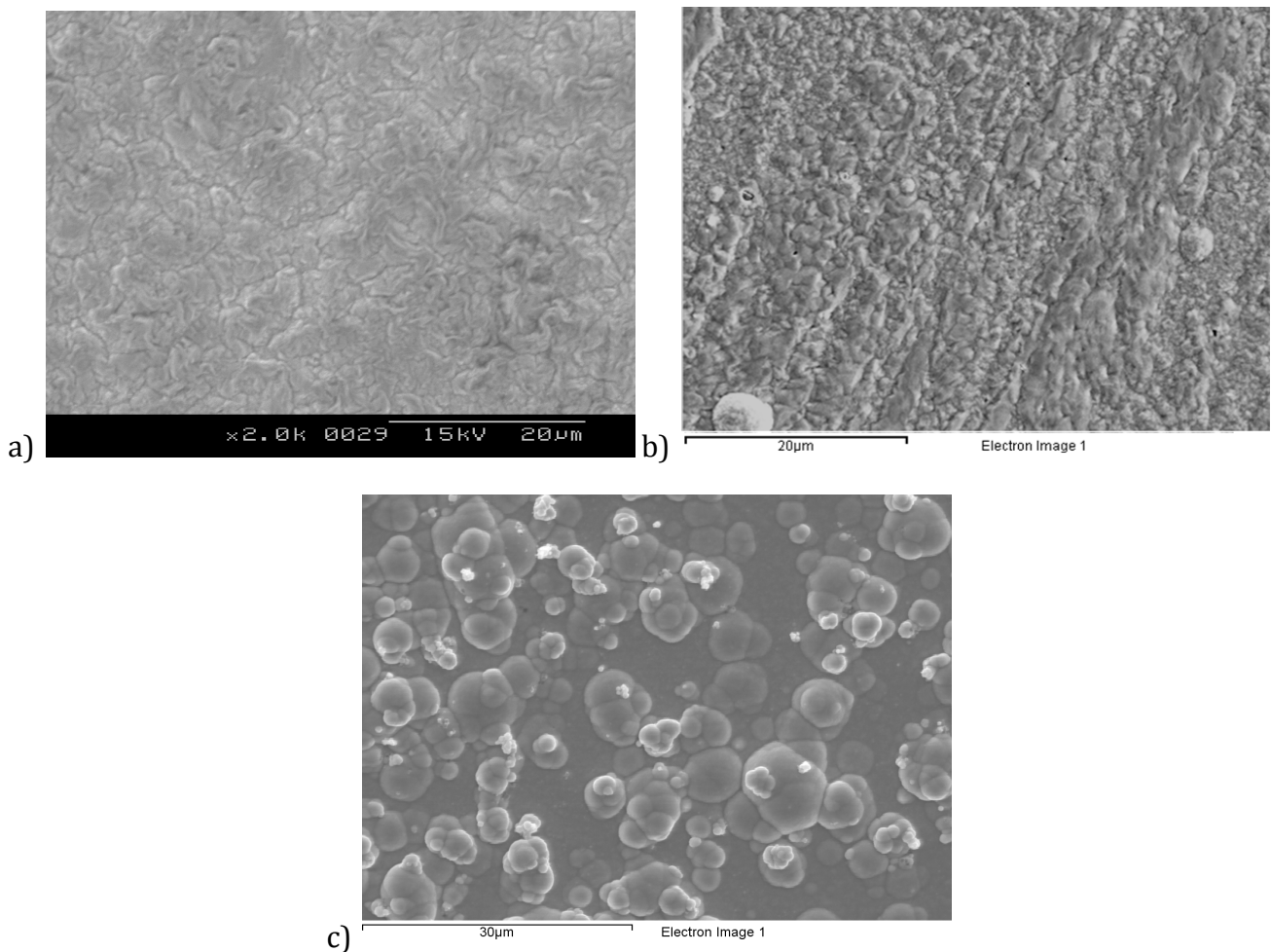
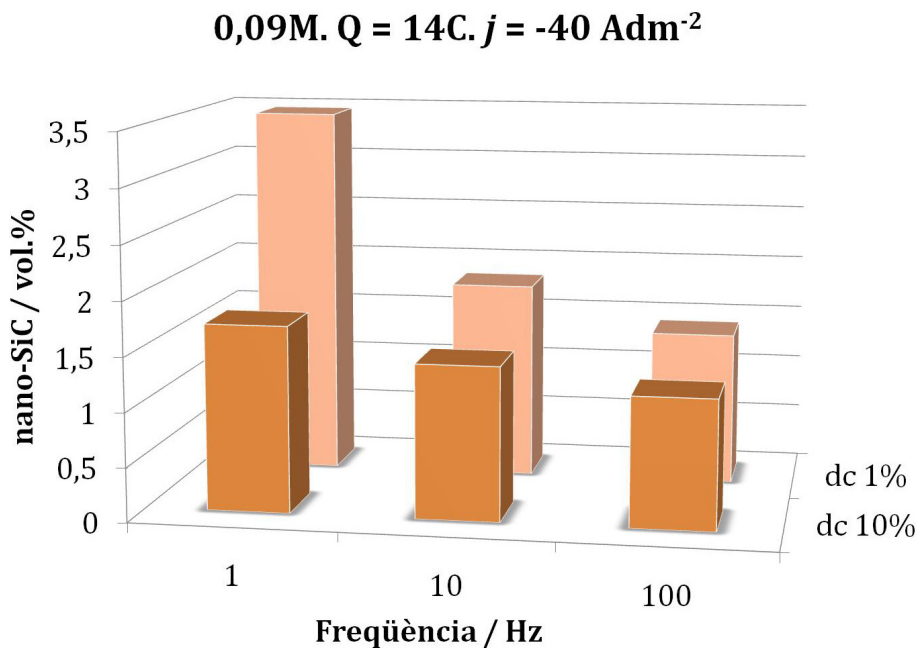
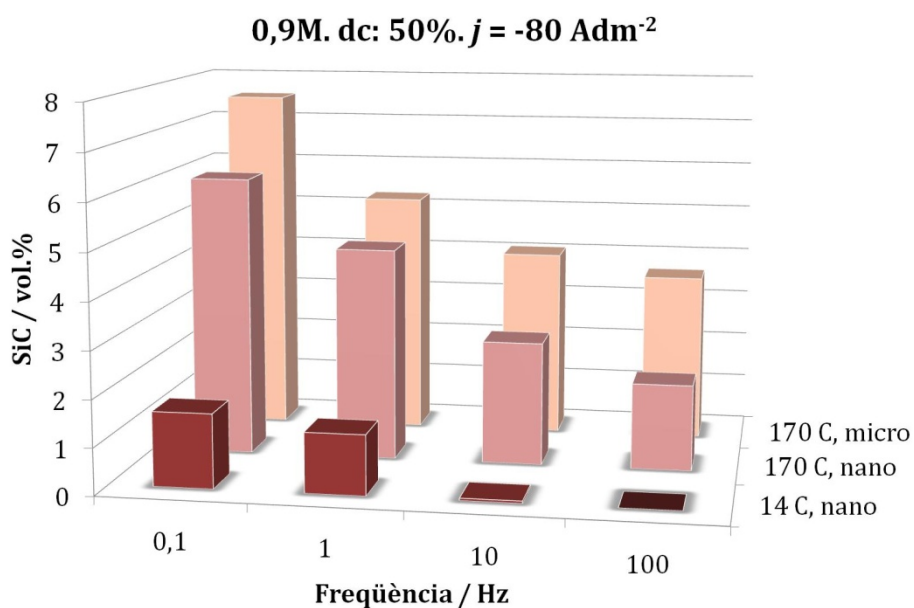


Figura 15. Imatges SEM de la superfície de dipòsits obtinguts per electrodeposició PC a partir d'un bany amb sulfamat de níquel 0,93M, a $j_{\text{màx}} = -80 \text{ Adm}^{-2}$, $\nu = 1 \text{ Hz}$ i $dc = 50 \%$. a) Ni, b) Ni/micro-SiC (1,9 wt.%) i c) Ni/nano-SiC (0,45 wt.%).



a)



b)

Figura 16. Quantitat de partícules incorporades als dipòsits Ni/SiC obtinguts a partir d'una bany de sulfamat de níquel i sota diferents condicions: a) $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,09 \text{ M}$, $j_{\text{màx}} = -80 \text{ Adm}^{-2}$, $Q = 14 \text{ C}$.
 b) $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,93 \text{ M}$, $j_{\text{màx}} = -80 \text{ Adm}^{-2}$, $dc = 50 \%$.

En comparació amb els dipòsits obtinguts per DC, l'ús de corrent polsant afavoreix la incorporació de partícules nanòmetriques. La Figura 16 mostra un resum de com influeixen diferents paràmetres del pols en el grau d'incorporació de les partícules. Els millors resultats s'han observat en els dipòsits obtinguts en banys de concentració elevada de sulfamat, a baixes freqüències i *duty cycle*, i sota una elevada densitat de corrent aplicada. El fet que la quantitat de partícules incorporades sigui dependent de la quantitat de càrrega

total o, que és el mateix, del gruix del dipòsit obtingut, podria ser indicatiu d'una primera etapa d'inducció en el mecanisme de codeposició. En alguns treballs on s'obtenen compòsits de níquel per electrodeposició s'ha observat que en les primeres etapes la incorporació és molt baixa, fins i tot nul·la; encara que el fenomen no està completament explicat, se suggereix una primera deposició de níquel que indueix la incorporació posterior de les partícules^{38,39}.

En dipòsits gruixuts obtinguts sota diferents condicions s'han realitzat unes primeres mesures de duresa sobre la secció dels dipòsits i els resultats indiquen que (Taula 6):

- La microestructura obtinguda mitjançant corrent polsant proporciona un augment de la duresa d'un 80% respecte els dipòsits obtinguts per DC.
- La incorporació de SiC implica un augment addicional en la duresa del ~15%.
- Amb una menor incorporació de partícules nano-SiC que de micro-SiC s'ha obtingut una duresa similar.

Microduresa Vickers / HV		
Ni (DC)	$j = -10 \text{ Adm}^{-2}$	200
Ni (PC)		360
Ni/micro-SiC (5,3 vol.%)	$j_{\text{màx}} = -80 \text{ Adm}^{-2}$, dc = 50%, $\nu = 1 \text{ Hz}$	410
Ni/nano-SiC (4,6 vol.%)		415

Taula 6. Valors de microduresa Vickers determinats en aplicar 100 g durant 15 s sobre la secció de dipòsits de Ni i Ni/SiC obtinguts per electrodeposició.

38 M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou i N. Spyrellis, "Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings", *Surf. Coat. Technol.* **195** (2005) 325-332

39 E.A. Pavlatou i N. Spyrellis, "Influence of pulse plating conditions on the structure and properties of pure and composite nickel nanocrystalline coatings", *Russ. J. Electrochem.* **44** (2008) 745-754

5 Conclusió

Els resultats resumits en aquest apartat demostren doncs, que l'obtenció de compòsits Ni/partícula ceràmica a partir d'un bany de sulfamat és viable i que és possible incorporar una quantitat important de partícules emprant corrent polsant. Encara que només s'han efectuat unes quantes mesures preliminars, els resultats de duresa semblen anar en la mateixa direcció que els obtinguts en la deposició *electroless*: un menor percentatge de partícules de mida nanomètrica implica un major increment de duresa que l'aconseguit amb partícules de mida micromètrica. La mesura d'altres propietats dels dipòsits ha d'acabar determinant la possible aplicació industrial del procés.

A.

B.

C.

a

Annex

A. Acrònims i símbols

a	Distància de màxima aproximació entre partícules
AFM	Microscòpia de forces atòmiques
A_p	Àrea projectada
at.%	Percentatge atòmic
BE	Energia d'enllaç
CA	Cronoamperometria
CE	Cronopotenciometria
COF	Coefficient de fricció
CTAB	Bromur de cetiltrimetilamoni
CVI	Intensitat de vibració del col·loide
CVP	Potencial de vibració del col·loide
d	Diagonal
d_{10}	Paràmetre acumulatiu inferior a 10
d_{50}	Paràmetre acumulatiu inferior a 50
d_{90}	Paràmetre acumulatiu inferior a 90
DC	Corrent directe
dc	<i>Duty cycle</i>
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey i Overbreek, teoria de
D_p	Diàmetre del cràter
D_s	Diàmetre del substrat
DTAC	Clorur de dodeciltrimetilamoni
e	Càrrega elemental
E	Potencial o voltatge
E_{corr}	Potencial de corrosió
EDL	Doble capa elèctrica
EDS	Espectroscòpia d'energia dispersada de raigs X
EDTA	Àcid etilendiaminotetraacètic
EIS	Espectroscòpia d'impedància electroquímica
ESA	Amplitud sònica electrocinètica
ESCA	Espectrometria de fotoelectrons
F	Càrrega o Força
f	Fracció en volum
$f(ka)$	Funció de Henry

F_f	Força de fricció
FIB	Microscòpia o litografia per feix d'ions focalitzat
F_n	Càrrega o força normal
FS	Fluorosurfactant
h	Profunditat de penetració o indentació
H	Duresa
HB	Duresa Brinell
H_{IT}	Duresa a la indentació
HR	Duresa Rockwell
HV	Duresa Vickers
$HV_{0,1}$	Microduresa Vickers determinada aplicant 100 g
I	Força iònica
I	Intensitat de corrent elèctric
I_m	Intensitat màxima de corrent elèctric
j_{corr}	Densitat de corrent de corrosió
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
j_m	Densitat de corrent mitjana
$j_{m\grave{a}x}$	Densitat de corrent màxima
k	Constant de Boltzmann
K	Factor de forma
K	Coefficient de desgast
L	Càrrega o força normal
L_r	Càrrega o força normal, contribució del recobriment
L_s	Càrrega o força normal, contribució del substrat
MEMS	Microdispositius per a sistemes microelectromecànics
n	Índex de refracció
N_A	Nombre d'Avogadro
OM	Microscòpia òptica
PC	Corrent polsant, corrent polsant directe
PRC	Corrent polsant invers
PSD	Distribució de mida de partícula
PTFE	Politetrafluoroetilè
Q	Càrrega elèctrica
r	Radi de partícula
R	Radi
rms	Rugositat (<i>root mean square</i>)
R_p	Resistència a la polarització lineal
R_{TOT}	Resistència elèctrica total
S	Distància
SDS	Dodecilsulfat de sodi
SEM	Microscòpia electrònica de rastreig
T	Temperatura
t	Temps
t.t.	Tractament tèrmic
TEM	Microscòpia electrònica de transmissió
t_m	Temps màxim

t_{off}	Paràmetre de temps del corrent polsant
t_{on}	Paràmetre de temps del corrent polsant
V	Volum desgastat
v	Velocitat d'escombrat
VC	Voltametria cíclica
vol.%	Percentatge en volum
V_r	Volum desgastat, contribució del recobriment
V_s	Volum desgastat, contribució del substrat
V_t	Volum total
V_{track}	Volum del camí de desgast
wt.%	Percentatge en massa
x	Mitja amplada del camí de desgast
XPS	Espectrometria de fotoelectrons
XRD	Difracció de raigs X
XRF	Fluorescència de raigs X
Z	Profunditat màxima del camí de desgast
β	Amplada del pic a mitja alçada
ϵ_0	Permitivitat del buit
ϵ_r	Constant dielèctrica o permitivitat relativa
ζ	Potencial zeta
η	Viscositat
θ	Angle de Bragg
κ	Factor de desgast
κ^{-1}	Longitud de Debye
κ_r	Factor de desgast, contribució del recobriment
κ_s	Factor de desgast, contribució del substrat
λ	Longitud d'ona
λ	Distància mitjana entre partícules
μ	Coefficient de fricció
μ_d	Coefficient de fricció cinètica o dinàmica
μ_d	Mobilitat electroforètica dinàmica
μ_e	Mobilitat electroforètica
μ_s	Coefficient de fricció estàtica
ν	Freqüència de pols
ρ	Densitat
σ	Desviació estàndard
τ	Mida de cristall
ω	Rotació de l'elèctrode de disc rotatori

B. Aparells i equips utilitzats en el treball experimental i de caracterització d'aquesta tesi

CIEFMA: Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials

Electrodep: Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió

MTM: Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde (Departament de Metal·lúrgia i Enginyeria de Materials)

PCB: Parc Científic de Barcelona

SCT: Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona

UB: Universitat de Barcelona

UPC: Universitat Politècnica de Catalunya

Tècnica (Nomenclatura)	Model	Casa comercial	Localització
Desgast	Fretting Ball-on-disc Pin-on-disc	Fabricació pròpia Fabricació pròpia Fabricació pròpia	MTM, Katholieke Universiteit Leuven Departament de Física Aplicada i Òptica (UB) Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (UPC)
Difracció de Raigs X (XRD)	D500 <i>Software: X'Pert HighScore Plus</i>	Siemens	SCT
Dispersió de partícules	DI 25 basic	IKA	Electrodep
Distribució de mida de partícula per difracció làser (PSD)	LS 13320 <i>Software: LS 13320</i>	Beckman Coulter	SCT
Embotidora	IPA 30 Evolution	Remet	Electrodep
Espectrometria de fotoelectrons (XPS o ESCA)	ESCA System 5500 <i>Software: Multipak</i>	Physical Electronics	SCT
Espectroscòpia d'infrarroig	DA3	Bomem	SCT
Espectroscòpia Raman	T64000	HORIBA Jobin Yvon	SCT
Fluorescència de Raigs X (FRX)	Fischerscope XDL <i>Software: WinFTM XDAL</i>	Fisher Instruments	Electrodep
Interferometria de llum blanca	NewView 100 <i>Software: MetroPro</i> Wyko NT 3300 <i>Software: Vision</i>	Zygo Corporation Veeco	SCT MTM, Katholieke Universiteit Leuven

Tècnica (Nomenclatura)	Model	Casa comercial	Localització
Microabradió	Polidora còncava 656 <i>Suspensions aquoses de diamant</i>	Gatan <i>Buehler</i>	Departament de Física Aplicada i Òptica (UB)
Microratllat	Revetest	CSM Instruments	CIEFMA (UPC)
Microduresa Vickers	DMH-1	Matsuzawa Seiki	Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (UPC)
	MVK-H0	Akashi	Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (UPC)
	Isoscan OD	Galileo	Departament de Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (UB)
Microscòpia electrònica de rastreig i espectroscòpia d'energia dispersada de raigs X (SEM-EDS)	S-2300	Hitachi	SCT
	S-4100FE	Hitachi	
	JSM-840	Jeol	
	S-360 amb microanàlisi INCA Energy Sèrie 200	LEO/Oxford Instruments	SCT
Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)	H-800	Hitachi	SCT
Microscòpia o litografia per feix d'ions focalitzat (FIB)	Strata DB235	FEI	Plataforma de Nanotecnologia (PCB)
Microscòpia de forces atòmiques (AFM)	MultiMode amb controlador Nanoscope IIIA <i>Software: Nanoscope, WSxM</i>	Veeco	SCT
Microscòpia òptica (OM)	PMG 3	Olympus	Electrodep
Perfilometria	3030	Dektak	Departament de Física Aplicada i Òptica (UB)

Tècnica (Nomenclatura)	Model	Casa comercial	Localització
Polidora	Dap-7 <i>Papers SiC</i> <i>Suspensions aquoses de diamant</i>	Struers <i>Struers</i> <i>Buehler</i>	Electrodep
Potencial Zeta (ζ)	Zetasizer Nano ZS <i>Software: DTS (nano)</i>	Malvern Instruments	Departament de Físicoquímica (UB)
Serra	Micromet	Remet	Electrodep
Tècniques electroquímiques	SI1287 <i>Software: Corrplot, CorrView</i> Analitzador de freqüències FRA1255 <i>Software: Zplot, Zview</i> PARC 273 <i>Software: EChem M270</i>	Solartron Solartron EG&G	Electrodep Electrodep Electrodep

C. Presentacions i publicacions derivades del treball experimental d'aquesta tesi

C.1 Presentacions

A. Amell, C. M. Muller, M. Sarret

“Effect of pulse plating conditions on the properties of Ni/nano-SiC composites obtained from a sulfamate bath”

60th Annual Meeting of the Internacional Society of Electrochemistry (ISE)

Presentació en pòster

Beijing (Xina), agost de 2009

A. Amell, C. M. Muller, M. Sarret

“Effect of ceramic nanoparticles on the surface properties of NiP composite coatings”

NanoSMat 2008

Presentació en pòster

Barcelona, octubre de 2008

A. Amell, C. M. Muller, M. Sarret

“Micro- and nanocomposite coatings from a sulfamate bath”

59th Annual Meeting of the Internacional Society of Electrochemistry (ISE)

Presentació en pòster

Sevilla, setembre de 2008

A. Amell, J. A. Díez, E. García, B. Gastón, C. M. Muller, M. Sarret

“Wear resistance and friction properties of thin soft films”

Eurointerfinish 2007

Presentació en pòster

Atenes (Grècia), octubre de 2007

A. Amell, M. Sarret, C. M. Müller, J. A. Ortega

“Recubrimientos de micro y nanocomposites de NiP/partículas cerámicas obtenidos por *electroless*”

XXX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Presentació en pòster

Lugo, setembre de 2005

A. Amell, M. Sarret, C. M. Müller, J. A. Ortega, M. Pla
“*Electroless* NiP composite coatings containing SiC micro- and nanoparticles”
Eurointerfinish 2005
Presentació en pòster
Barcelona, maig de 2005

A. Amell, J. A. Ortega
“Microcomposites de NiP con partículas cerámicas”
Fòrum Maquitech 2004
Presentació oral
Barcelona, octubre de 2004

A. Amell, C. M. Müller, J. A. Ortega, M. Sarret
“*Electroless* NiP composite coatings containing ceramic micro- and nanoparticles”
55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)
Presentació en pòster
Tessalònica (Grècia), setembre de 2004

C. M. Müller, M. Sarret, J. A. Ortega, A. Amell
“Codeposición de composites de NiP con micro y nanopartículas cerámicas”
VIII Congreso Nacional de Materiales
Presentació oral
València, juny de 2004

C. M. Müller, M. Sarret, A. Amell, J. Senyé, J. A. Ortega
“*Electroless* Ni deposits containing micron and submicron ceramic particles”
Eurointerfinish 2003
Presentació en pòster
Pàdua (Itàlia), octubre de 2003

C.2 Publicacions

A. Amell, C. Muller, M. Sarret. Influence of fluorosurfactants on the performance of ceramic nanoparticles in *electroless* NiP coatings. *Enviat*.

M. Sarret, C. Müller, A. Amell. Characterization of SiC and Si₃N₄ nanoparticles and of their aqueous dispersions. *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007) 1073-1080

M. Sarret, C. Müller, A. Amell. *Electroless* NiP micro and nano-composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 389-395