

## **Evaluación de la resistencia a la corrosión erosión de recubrimientos de níquel modificados con nanopartículas de diamante**

### **Evaluation of resistance to erosion-corrosion of nickel coatings modified with diamond nanoparticles**

*Luz Amira Torres Medina, Jorge Andrés Calderón\**

Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia. SIU, Calle 62 N.º 52-59, Medellín, Colombia.

(Recibido el 27 de agosto de 2009. Aceptado el 12 de abril de 2010)

#### **Resumen**

La incorporación de nanopartículas de carburos, nitruros, óxidos o diamante en una matriz metálica, generalmente muestran mejoras en la dureza, en la resistencia al desgaste y a la corrosión, comparado con un recubrimiento del metal puro. Estos recubrimientos compuestos se pueden obtener mediante la técnica de electrodeposición, logrando economía y calidad en los depósitos. Los recubrimientos de níquel modificados con nanopartículas de diamante (Ni-D), fueron aplicados sobre un acero AISI SAE 1016 mediante la técnica de electrodeposición desde una solución típica Watts sin aditivos, que contiene nanopartículas de diamante. El efecto que ejercen algunas variables que intervienen en el proceso de electrodeposición como: densidad de corriente, velocidad de agitación y concentración de partículas en el baño, en la dureza y en la resistencia a la corrosión-erosión, se estudiaron mediante un diseño factorial completamente aleatorizado  $2^k$ . La resistencia a la corrosión-erosión se evaluó mediante el monitoreo del potencial de corrosión de las probetas con recubrimiento sometidas a un fluido corrosivo y abrasivo en movimiento. Los recubrimientos compuestos de Ni-D obtenidos presentan mejor resistencia a la corrosión-erosión que los recubrimientos de níquel puro. Los recubrimientos más resistentes a la corrosión-erosión fueron los obtenidos a 5 A/dm<sup>2</sup>, 900 rpm y 10 g/L de diamante.

----- **Palabras clave:** Electrodeposición, nanopartículas, diamante, níquel, recubrimientos compuestos

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 17, fax: + 57 + 4 + 219 65 65, correo electrónico: jacalder@udea.edu.co (J. A. Calderón)

## Abstract

The incorporation of nanoparticles of carbides, nitrides, oxides or diamond in a metal matrix, generally show improvements in hardness, resistance to wear and corrosion, compared with a coating of pure metal. These composite coatings can be obtained by electrodeposition techniques, achieving economy and quality deposits. Coatings of nickel-modified diamond nanoparticles (Ni-D) were applied on AISI-SAE 1016 steel using the electrodeposition technique from a typical Watts solution without additives and containing diamond nanoparticles. The effect of some variables involved in the electroplating process on the hardness, corrosion resistance and erosion-corrosion of the coatings were studied. Current density, stirring speed and particle concentration in the bath were evaluated using a factorial design completely randomized 2k. The resistance to corrosion-erosion was evaluated by monitoring the corrosion potential of the coated samples subjected to a corrosive and abrasive fluid. It was found that the composite coatings of Ni-D show better resistance to erosion-corrosion than those of pure nickel coatings. The coatings more resistant to corrosion-erosion were obtained at 5 A/dm<sup>2</sup>, 900 rpm and 10 g / L diamond.

----- *Keywords:* Electroplating, nanoparticles, diamond, nickel composite coatings

## Introducción

La corrosión representa una pérdida económica bastante significativa en toda sociedad industrializada; en los Estados Unidos la corrosión representa anualmente el 5% del Producto Interno Bruto (aproximadamente \$150 mil millones de dólares cada año) [1]. El enorme costo que supone para las empresas el deterioro de sus instalaciones, ha creado la necesidad de producir mejores sistemas de protección de superficies a bajos costos y fáciles de aplicar. Por ejemplo, los recubrimientos compuestos de níquel con nanopartículas de diamante (Ni-D) se aplican en maquinaria y herramientas que requieran recubrimientos duros, resistentes y estables térmicamente. Tal es el caso de la molienda y las herramientas de corte. Recientemente se están comercializando cables con recubrimientos de Ni-D para el corte con precisión de lingotes semiconductores de silicio [2].

Los recubrimientos compuestos son sistemas heterogéneos formados mayoritariamente por una matriz metálica resistente a la corrosión,

como níquel puro (Ni), aleaciones de níquel-cromo (Ni-Cr), níquel-fósforo (Ni-P), aluminio, etc., y con partículas con tamaños micro, submicro y nano, de materiales no metálicos y óxidos metálicos, como: carburo de silicio (SiC), carburo de tungsteno (WC), nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), diamante, sólidos lubricantes (PTFE, grafito o MoS<sub>2</sub>), microcápsulas de líquidos lubricantes y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxidos de hierro (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), etc. [3-7].

Son varios los factores que se deben tener en cuenta a la hora de fabricar un recubrimiento compuesto, tales como: la compatibilidad con el sustrato, la adhesión, la porosidad, la resistencia al desgaste, la resistencia a corrosión, la resistencia a los cambios térmicos súbitos y la posibilidad de su reparación [8]. Las propiedades de estos recubrimientos se evalúan midiendo la microdureza, la ductilidad, la resistencia al desgaste, el coeficiente de fricción y la resistencia a la corrosión. Tales propiedades varían con el tipo de partícula, su tamaño, su porcentaje en volumen y su distribución en el depósito [9,10].

Los recubrimientos compuestos de matriz metálica han sido producidos por diversas técnicas, como: deposición física de vapor, deposición química, deposición térmica y electrodeposición con corriente directa o pulsante [11,12]. La ventaja de la técnica de electrodeposición es que puede ser usada para revestir piezas de grandes dimensiones y con bajos costos de operación.

Los recubrimientos compuestos de Ni-D comienzan a ser estudiados, debido a las excelentes propiedades físicas y químicas del diamante, tales como: alta dureza, bajo coeficiente de fricción y resistencia total al ataque de ácidos y bases. La literatura reporta que la incorporación de las nanopartículas de diamante en la matriz metálica modifican el proceso de electrocristalización de la matriz y esto influye sobre las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento [13].

La corrosión-erosión es la aceleración de la velocidad de deterioro de un metal a causa del movimiento relativo entre un fluido corrosivo con o sin sólidos en suspensión y la superficie metálica. En esta forma de ataque, la velocidad del fluido (líquido o gas con o sin partículas) es suficiente para remover capas protectoras e incluso material metálico. El ataque aumenta al aumentar la velocidad del fluido. En algunos casos es un fenómeno útil como en los procesos de sandblasting y corte por chorro de agua abrasivo a alta velocidad, pero en general es un problema de gran importancia en muchos sistemas de ingeniería donde se encuentre material sólido finamente dividido en el seno de un líquido corrosivo [14].

La disponibilidad cada vez mayor de nanopartículas en el mercado, contribuye al creciente desarrollo de los recubrimientos nanocompuestos y su estudio en aplicaciones específicas.

En este trabajo se muestra como no solo la microdureza de los recubrimientos compuestos de Ni-D mejora notablemente respecto a un recubrimiento de níquel puro, sino que la resistencia a la corrosión-erosión también aumentan dependiendo de las condiciones de electrodeposición.

## Procedimiento Experimental

Los recubrimientos compuestos de Ni-D fueron electrodepositados desde una suspensión de nanopartículas de diamante (tamaño promedio 4 nm-sintetizado por PlasmaChem) en una solución típica Watts con 300 g.L<sup>-1</sup> de NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O, 40 g.L<sup>-1</sup> de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y 30 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. La electrodeposición de los recubrimientos se realizó a un valor de pH de 4,6; una temperatura de 50 °C y por un tiempo de 45 minutos. Las nanopartículas se dispersaron en la solución mediante agitación magnética durante 24 horas y 5 minutos en el ultrasonido antes de la electrodeposición. Los recubrimientos compuestos de Ni-D fueron aplicados sobre un sustrato de acero 1016 el cual se limpió y decapó según las normas ASTM B183 e ISO 9226 [15,16]. La electrodeposición se realizó empleando un electrodo de disco rotatorio acoplado a un potenciostato-galvanostato (AUTOLAB) y la temperatura de la solución se controló empleando un baño termostático con recirculación (INDULAB). Una malla de platino con suficiente área efectiva se empleó como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado fue usado como electrodo de referencia.

Siguiendo un diseño experimental factorial 2<sup>k</sup> completamente aleatorizado con réplica, se depositaron los recubrimientos compuestos de Ni-D variando la densidad de corriente, la agitación del baño y la concentración de nanopartículas de diamante en los niveles que se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1** Niveles evaluados para los recubrimientos compuestos de Ni-D

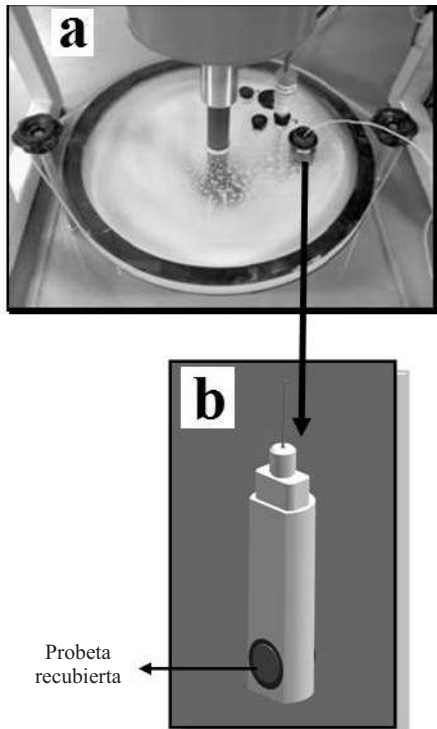
<i>Variables</i>	<i>Nivel</i>	
	<i>I</i>	<i>II</i>
Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	2	5
Velocidad de rotación del electrodo (rpm)	400	900
Concentración de partículas de diamante a incorporar (g/L)	10	20

La morfología y composición de los recubrimientos obtenidos se analizó mediante

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada a Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) (JEOL 5910LV) y Microscopía Óptica (MO) (Nikon Eclipse E200 Pol).

La microdureza de los recubrimientos se determinó mediante el test de microdureza Vickers según la norma ASTM E384 [17].

La resistencia a la corrosión-erosión, se evaluó empleando un dispositivo que impulsa un fluido corrosivo con partículas abrasivas hacia la superficie del recubrimiento (figura 1a). La probeta recubierta es sostenida por un portaelectrodo que fue diseñado de tal manera que permanentemente existe contacto eléctrico entre la muestra y el potenciostato-galvanostado (figura 1b).



**Figura 1** Sistema de ensayo electroquímico para pruebas corrosión-erosión, **a)** montaje de celda electroquímica, **b)** porta-electrodo

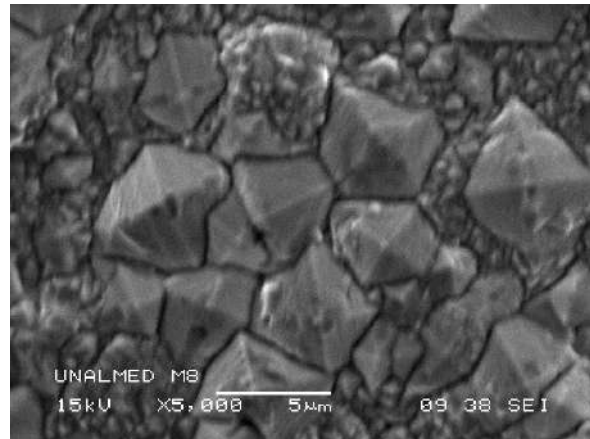
Se realizaron curvas potencial de circuito abierto vs tiempo durante el ensayo de corrosión-erosión, a partir de una solución de NaCl 0,5M con partículas de sílice a una concentración del 20 p/p

con un tamaño promedio entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ . Los recubrimientos fueron sometidos a corrosión-erosión durante 5.400 segundos y la velocidad de impacto fue de 1.500 rpm en la posición rasante del fluido ( $0^\circ$ ). Se empleó un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia.

## Resultados y discusión

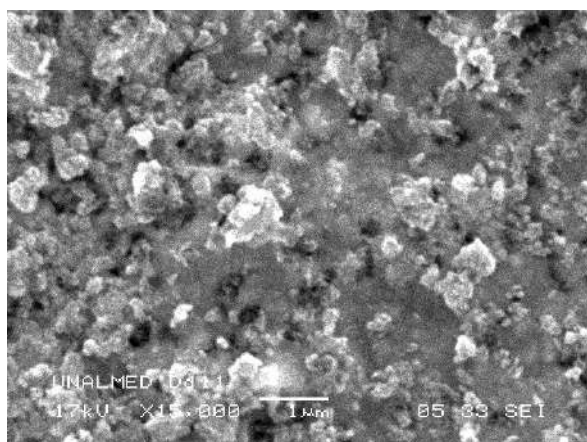
### Caracterización morfológica

En la figura 2 se presenta la imagen de un recubrimiento de níquel obtenida mediante microscopio electrónico de barrido (SEM). Las morfología de los depósitos de níquel puro observadas mediante SEM y microscopía óptica, muestran una conformación regular y compuesta principalmente por cristales en forma de poliedros. Una morfología similar fue observada por L. Benea para recubrimientos electrodepositados a 4 A/dm<sup>2</sup> y M. Lekka aplicando 1,5 A/dm<sup>2</sup> [4, 18].



**Figura 2** Recubrimiento de níquel puro obtenido a 5 A/dm<sup>2</sup> y 900 rpm

La morfología de los recubrimientos compuestos de Ni-D no presenta la simetría regular de los recubrimientos de níquel puro, ver figura 3. La superficie de estos depósitos se observa irregular debido a que la incorporación de las nanopartículas de diamante perturba el crecimiento de los cristales de níquel y como resultado de esto se tienen tamaños de grano más pequeños y la estructura es más compacta.



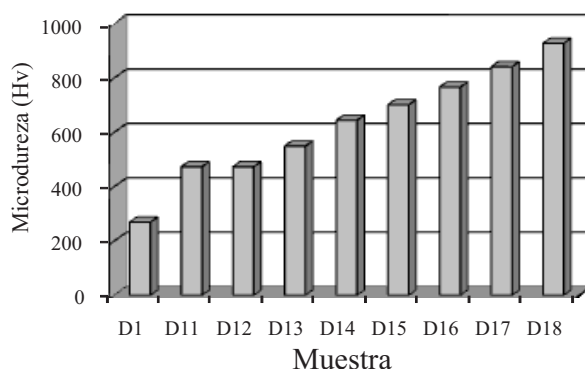
**Figura 3** Recubrimiento compuesto de Ni-D obtenido a 5 A/dm<sup>2</sup>, 900 rpm y una concentración de diamante de 20 g/L

### Evaluación de la microdureza

La microdureza de los recubrimientos compuestos de Ni-D varía entre 473 y 927 HV, dependiendo de las condiciones de electrodeposición. Los recubrimientos obtenidos con una concentración de diamante en el baño de 10 g/L; mejora la dureza entre un 75 y 138% respecto a un recubrimiento de níquel puro. Cuando la concentración de diamante en el baño Watts aumenta a 20 g/L, el valor de la microdureza se incrementa hasta en un 243,3% (tabla 2 y figura 4).

**Tabla 2** Nomenclatura para los recubrimientos compuestos de Ni-D, obtenidos bajo diferentes condiciones de electrodeposición

Muestra	Condiciones de electrodeposición		
	<i>i</i> (A/dm <sup>2</sup> )	Vel. rotación (rpm)	Concentración de partículas de diamante (g/L)
D11	5	400	10
D12	2	400	10
D13	2	900	10
D14	5	900	10
D15	2	900	20
D16	5	400	20
D17	2	400	20
D18	5	900	20
D1	recubrimientos de níquel puro		



**Figura 4** Microdureza de los recubrimientos compuestos de Ni-D

### Evaluación de la resistencia a la corrosión-erosión

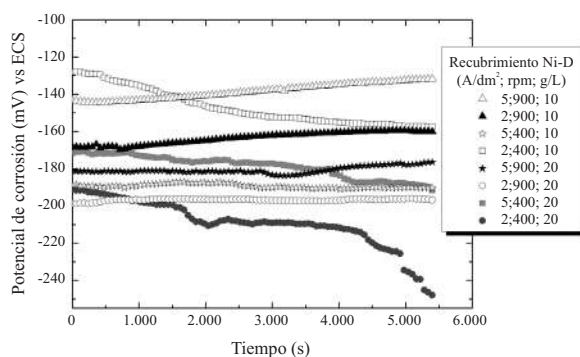
Durante el ensayo de corrosión-erosión realizado sobre el acero AISI SAE 1016 desnudo, se observó que el potencial de corrosión inicial en la solución corrosiva-erosiva (NaCl 0,5M-20p/p SiO<sub>2</sub>) fue de -460 mV y este se desplaza hacia valores más negativos a medida que la superficie sufre corrosión y erosión. Al finalizar el ensayo, el potencial de corrosión cae hasta -600 mV y la probeta presenta corrosión localizada en diferentes puntos de la superficie.

Cuando se aplica un recubrimiento de níquel puro sobre el sustrato de acero el potencial de corrosión inicial de la probeta en la solución corrosiva-erosiva presenta un valor más positivo que el del sustrato (-390 mV). Durante la prueba de corrosión-erosión de la probeta recubierta con níquel puro, el potencial de corrosión, presenta un decaimiento menos marcado que la del sustrato, llegando a -440 mV. De acuerdo a este resultado puede decirse que el recubrimiento de níquel puro le otorga un carácter más catódico al sistema. Asumiendo que potenciales más negativos son indicios de mayor actividad corrosiva. Puede decirse que el recubrimiento de níquel puro protege el acero AISI SAE 1016.

En la figura 5 se presenta la evolución del potencial de corrosión durante el ensayo de corrosión-erosión, para los recubrimientos compuestos de



Ni-D depositados bajo las diferentes condiciones de electrodeposición del diseño experimental. Los sistemas acero-recubrimientos Ni-D, presentan un potencial más catódico (entre -125 y -200 mV) respecto al potencial de corrosión del acero recubierto con níquel puro (-390 mV). Esto quiere decir que los recubrimientos compuestos de Ni-D otorgan al sustrato mayor protección frente a la corrosión que los recubrimientos de níquel puro. A su vez la microdureza de estos recubrimientos mejoró significativamente cuando se incorporaron las nanopartículas de diamante. Las mejoras en estas propiedades físicas y químicas de los recubrimientos Ni-D influyeron directamente sobre su comportamiento frente a la corrosión-erosión, el cual fue excelente para casi todos los recubrimientos durante el ensayo. Es de destacarse que los recubrimientos realizados con mayor concentración de nano partículas de diamante y a mayores velocidades de rotación, presentaron menor aumento en el potencial de corrosión, indicando una posible disminución en la calidad de la protección frente a la corrosión-erosión. Esta situación podría explicarse por la mayor concentración de tensiones internas en los recubrimientos obtenidos con mayor concentración de partículas. Las partículas cerámicas inmersas en una matriz metálica tienden aumentando en el nivel de esfuerzos y la dureza del recubrimiento, como se muestra en la Figura 4, pudiendo causar la aparición de micro grietas u otros defectos estructurales [19]. Esta última situación podría ser la causante del menor potencial de corrosión observado al final del ensayo en los recubrimientos con alta concentración de partículas de diamante. Es posible que se alcance una concentración crítica de partículas cerámicas, en la cual las tensiones residuales generadas por la incorporación de partículas en la matriz metálica, perjudiquen las características anticorrosivas del recubrimiento. Esto último debido a que no siempre que se aumenta la cantidad de partículas se tiene una disminución de la resistencia a la corrosión, como fue demostrado recientemente en un estudio realizado con partículas de SiC incorporadas en un recubrimiento níquel [20].



**Figura 5** Evolución del potencial de corrosión de los recubrimientos compuestos de Ni-D, durante la acción del proceso corrosivo-erosivo

## Conclusiones

Las nanopartículas de diamante cambian la morfología de los recubrimientos de níquel, haciéndolos más compactos.

Los recubrimientos compuestos de Ni-D presentan mejor resistencia a la corrosión-erosión que los recubrimientos de níquel puro. Los recubrimientos más resistentes a la corrosión-erosión fueron los obtenidos a 5 A/dm<sup>2</sup>, 900 rpm y 10 g/L de diamante.

La presencia de las nanopartículas de diamante en la matriz de níquel, mejora la microdureza de los recubrimientos hasta un 243,3%. Los recubrimientos más duros fueron los obtenidos a 5 A/dm<sup>2</sup>, 900 rpm y 20 g/L de diamante (927 HV) y su resistencia a la corrosión se incrementó un 37% respecto a los recubrimientos de níquel puro.

## Agradecimientos

Al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) (Contrato No.043-2005) y a la Universidad de Antioquia (proyecto de sostenibilidad- CODI) por el apoyo financiero.

## Referencias

1. G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer. "Corrosion costs and

- preventive strategies in the United States”. *Report by CC Technologies Laboratories*. Report FHWA-RD-01-156. Springfield (VA). 2001. pp. 1-12.
2. E. C. Lee, J. W. Choi. “A study on the mechanism of formation of electrocodeposited Ni–diamond coatings”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 148. 2001. pp. 234-240.
  3. I. García, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J. P. Celis. “Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel”. *Corrosion Science*. Vol. 45. 2003. pp. 1173-1189.
  4. M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P. L. Bonora. “Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings”. *Electrochimica Acta*. Vol. 50. 2005. pp. 4551-4556.
  5. A. B. Vidrine, E. J. Podlaha. “Composite electrodeposition of ultrafine  $\gamma$ -alumina particles in nickel matrices”. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 31. 2001. pp. 461-468.
  6. I. Zhitomirsky. “Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects”. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 97. 2002. pp. 277-315.
  7. S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, J.P. Celis. “On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 71. 1995. pp. 267-276.
  8. I. Garcia, J. Fransaer, J. P. Celis. “Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 148. 2001. pp. 171-178.
  9. L. Orlovskaya, N. Periene, M. Kurtinaitiene, S. Surviliene. “Ni–SiC composite plated under a modulated current”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 111. 1999. pp. 234-239.
  10. L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello, S. Martelli. “Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating”. *Wear*. Vol. 249. 2002. pp. 995-1003.
  11. Y. Li, H. Jiang, L. Pang, B. Wang, X. Liang. “Novel application of nanocrystalline nickel electrodeposit: Making good diamond tools easily, efficiently and economically”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201. 2007. pp. 5925-5930.
  12. A. F. Zimmerman, D. G. Clark, K. T. Aust, U. Erb. “Pulse electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite”. *Materials letters*. Vol. 52. 2002. pp. 85-90.
  13. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu. “Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings”. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 390. 2005. pp. 313-318.
  14. E. Otero. “Corrosión y degradación de materiales”. Ed. Síntesis. Madrid. España. 1997. pp. 158.
  15. ASTM B183. *Standard practice for preparation of low-carbon steel for electroplating*. ASTM International West Conshohocken (PA). 1997. pp. 1-3.
  16. ISO 9226. *Methods of determination of corrosion rates of standard specimens for the evaluation of corrosivity*. ISO (Standard: ISO 9226). Genève. Switzerland. 1992. pp. 1-8.
  17. ASTM E 384. *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. ASTM International West Conshohocken (PA). 2005. pp. 1-37.
  18. L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland. “Preparation and investigation of nanostructured SiC–nickel layers by electrodeposition”. *Solid State Ionics*. Vol. 151. 2002. pp. 89-95.
  19. G. Ji, O. Elkedim, T. Grosdidier. “Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 190. 2005. pp. 406-416.
  20. J. E. Henao, M. A. Gómez, J. A. Calderón. “Depósito electroquímico de recubrimientos compuestos de Ni-SiC y evaluación de su comportamiento anticorrosivo”. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Vol. 49. 2009. pp. 70-80.