

# Electrodeposición de aleación de Wolframio-Cobalto: optimización de dureza a través del diseño experimental

## Tungsten-Cobalt Alloy Electrodeposition: Optimizing Hardness Through Experimental Design

Silvia Clavijo<sup>1</sup>, Gabriela Tudela<sup>1</sup>, Alejandro Cavagnola<sup>1</sup>, María José Santillán<sup>1,2</sup>, Francisco Membrives<sup>1</sup>.

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria-UNCUYO. 2. Facultad de Ingeniería-UNCUYO.  
sclavijo@fcai.uncu.edu.ar

### Resumen

Se realizó la electrodeposición de películas delgadas de aleación de wolframio-cobalto sobre sustratos metálicos planos. El objetivo principal del trabajo es estudiar la posibilidad de sustituir recubrimientos de cromo duro por películas de aleaciones basadas en wolframio como protección contra la corrosión. Se estudiaron las condiciones óptimas de proceso de recubrimiento incluyendo temperatura, densidad de corriente, tiempo de deposición y pH del baño. Se aplicó el método robusto de Taguchi a fin de diseñar la combinación óptima de parámetros que permitan obtener la máxima dureza del material. Las morfologías superficiales de depósitos de aleación de cobalto-tungsteno fueron evaluadas antes y después del tratamiento térmico mediante microscopía óptica. Propiedades de las aleaciones como microdureza y resistencia a la corrosión también se examinaron y compararon con depósitos de cromo duro sobre idéntico sustrato obtenidos por deposición electrolítica. Se ha llegado a la conclusión que los efectos más significativos sobre la dureza de los recubrimientos de wolframio-cobalto están relacionados con la temperatura y la concentración de sales de cobalto.

Palabras clave: Taguchi, deposición electrolítica, aleaciones, wolframio

### Abstract

Electrodeposition of thin films of Co-W alloys was carried out on flat metallic substrates. The aim of this work is to study the possibility of replacing hard chromium coatings with Co-W alloys films as protection against corrosion. The effect of some process parameters on the weight of alloy deposited on mild steel in a typical electroplating process is reported. Taguchi method of robust design is a reliable of determining the optimal manufacturing parameters for the improved hardness of the material. The surface morphologies of Co-W alloy deposits was studied before and after heat treatment by light microscopy. Properties of the alloys such as microhardness and corrosion resistance were also examined and compared with hard chromium deposits on the same substrate obtained by electrodeposition. An evaluation of the material properties shows that the most significant effects on the hardness of Co-W alloys are related to temperature and the concentration of cobalt salts.

Keywords: Taguchi, electrodeposition, alloys, W.

### 1. Introducción

El recubrimiento de objetos ferrosos tales como chapas de acero y tubos utilizados en muchas aplicaciones industriales se realiza comúnmente mediante deposición electrolítica, con el objetivo de formar una película protectora de un determinado material como cobre, níquel o cromo de manera uniforme, firmemente adherida y resistente a la corrosión (Obradovic et al. 2006). El cromado es el recubrimiento de piezas mediante una película de cromo, generalmente de tonalidad azulada. En general se aplica posterior al niquelado y puede servir con fines decorativos o industriales. En el primer caso es necesario que la película lograda sea de aspecto brillante y de reducido espesor (0,00025 – 0,0005 mm), obtenida al aplicar el proceso durante 2 a 5 minutos, el cual se conoce como

cromado decorativo o brillante. Cuando las películas son de mayor espesor, ésta adquiere características mecánicas que permiten a la pieza soportar grandes esfuerzos sin experimentar desgastes apreciables (Tsytysaru et al. 2014).

Aunque las prestaciones y aplicaciones del cromado realizado sobre aceros o chapa de hierro permite obtener productos con características excelentes desde el punto de vista de la dureza alcanzada y la belleza exterior, la manipulación por parte de los trabajadores de los subproductos de cromo generados por los baños electrolíticos durante las etapas de deposición electrolítica y lavado de piezas, ha hecho de la deposición de cromo una tarea altamente peligrosa. No solo para el medio ambiente, sino también y en forma muy especial para el hombre puesto que los cromatos

han sido reconocidos como carcinógenos químicos altamente tóxicos (Obradovic et al. 2006).

Debido a las razones expuestas se ha puesto la atención en los últimos años en desarrollar recubrimientos protectores que posean las mismas propiedades que el cromado pero que no sean nocivos para el ambiente o las personas (Hosseini, 2012).

Una de las aleaciones más prometedoras en cuanto a sus excelentes propiedades mecánicas y tribológicas es la de wolframio-cobalto (Bacal et al. 2015). El wolframio forma aleaciones de elevada dureza con el cobalto que conserva algunas propiedades inusuales tales como atracción magnética, elevada resistencia a la tracción, propiedades electroquímicas y una elevada resistencia a la corrosión (Bacal et al. 2015). Debido al elevado interés en obtener depósitos de wolframio-cobalto se han desarrollado muchos baños electrolíticos con diferentes tipos de condiciones operacionales y con muchos aditivos orgánicos e inorgánicos cuya función es mejorar la composición y propiedades de la aleación (Tsyntsararu et al. 2014).

El propósito del presente trabajo consiste en obtener depósitos de wolframio-cobalto sobre sustratos metálicos planos de acero al carbono, empleando baños electrolíticos con pH cercano a la neutralidad. Los depósitos obtenidos deberán ser uniformes, homogéneos y se espera que posean valores de dureza semejantes a los depósitos de cromo duro. Con este fin se estudiarán en detalle la influencia de los parámetros de operación en la calidad de los recubrimientos obtenidos a la vez que se investiga la resistencia a la corrosión.

A fin de eliminar variaciones durante el diseño experimental se utilizó el método de Taguchi. Este método utiliza un conjunto de matrices ortogonales que estipulan la forma de llevar a cabo un número mínimo de experimentos y que brindan información completa acerca de cómo los parámetros operacionales influyen en las características de los depósitos obtenidos (Song et al., 2016; Balak et al., 2015). Mediante la aplicación del método de Taguchi evaluaremos el efecto de cinco parámetros operacionales (temperatura, pH del baño, densidad de corriente, contenido de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sobre la dureza de los depósitos obtenidos. Finalmente se concluirá cuáles son las condiciones operativas óptimas para obtener depósitos de calidad similar a los recubrimientos de cromo duro.

## 2. Metodología Empleada

Un proceso electrolítico se basa en los cambios químicos producidos por el paso de la corriente eléctrica a través de un baño contenido en una celda electrolítica, lo cual implica: una fuente generadora de corriente continua, una cuba o reactor electrolítico, el electrolito, un ánodo y el cátodo que es el objeto a recubrir. Los pasos necesarios para realizar el recubrimiento del sustrato metálico son los siguientes:

1) Preparación de la superficie: consiste en la limpieza adecuada del objeto con acetona y posterior decapado electrolítico mediante el empleo de un electrolito ácido que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  principalmente (Mantell, 1963). La temperatura de operación empleada es de  $40^\circ\text{C}$ . Los objetos son extraídos del baño y lavados con agua destilada.

2) Una vez que la superficie se encuentra en condiciones óptimas para el recubrimiento, se coloca el objeto como cátodo en el interior de una cuba electrolítica que contiene el baño electroquímico a emplear. En nuestro caso empleamos un ánodo (constituido por acero inoxidable) y un cátodo (pieza a recubrir) de acero de bajo contenido de carbono ( $\text{C} < 0,3\%$ ) de dureza 26 HRB de dimensiones  $20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  separados por una distancia de 15 mm. Ambos electrodos se conectaron a una fuente de corriente continua PASCO SE-9721A (PASCO Instrument, Roseville, USA).

3) Al concluir el proceso de electrodeposición, se extrajo el sustrato metálico del baño y se introdujo en un desecador. Posteriormente se realizó la medición de dureza de los depósitos obtenidos mediante durómetro Petri F26. Las características microestructurales de las películas obtenidas fueron analizadas mediante microscopio metalográfico.

## 3. Diseño Experimental

En el presente trabajo, se estudió el efecto de los parámetros de proceso sobre la dureza de los depósitos de W-Co obtenidos por electrodeposición utilizando el diseño de experimentos según el enfoque de Taguchi (Balak, 2015). En los diseños experimentales la etapa más importante es la selección de los factores de control, por lo que la matriz ortogonal de Taguchi se eligió de acuerdo a cinco factores de control (temperatura, pH del baño empleado, densidad de corriente, concentración de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y concentración de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que podrían influir en la dureza de las películas delgadas obtenidas por electrodeposición. El método utiliza un índice, denominado relación señal ruido (S/N) que mide la calidad de un

producto o proceso de fabricación (Zhang et al., 2015). El diseño de parámetros busca maximizar la relación S/N optimizando los niveles de los

parámetros de control asociados con el diseño del producto.

La Tabla 1 muestra los parámetros y niveles usados en este estudio.

**Tabla 1. Factores de control y niveles de variables usados en este estudio: matriz de base ortogonal Taguchi L16.**

Número de Experiencia	Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Concentración de CoSO <sub>4</sub> .7.H <sub>2</sub> O (mol/L)	Concentración Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol/L)	pH del electrolito	Temperatura (°C)
1	1	0,05	0,05	3	20
2	1	0,10	0,10	5	40
3	1	0,15	0,15	7	70
4	1	0,20	0,20	9	100
5	3	0,05	0,10	7	100
6	3	0,10	0,05	9	70
7	3	0,15	0,20	3	40
8	3	0,20	0,15	5	20
9	4	0,05	0,15	9	40
10	4	0,10	0,20	7	20
11	4	0,15	0,05	5	100
12	4	0,20	0,10	3	70
13	5	0,05	0,20	5	70
14	5	0,10	0,15	3	100
15	5	0,15	0,10	9	20
16	5	0,20	0,05	7	40

#### 4. Resultados y Discusión

Los análisis estadísticos se llevaron a cabo mediante el uso del software estadístico MINITAB 17. Los resultados de los experimentos para optimizar la dureza de los recubrimientos de W-Co bajo diversas condiciones, junto con la desviación

estándar se presentan en la Tabla 2. La relación señal-ruido (S/N) se ha reportado teniendo en cuenta que es deseable obtener valores altos de dureza con una baja desviación estándar. El espesor promedio de los recubrimientos es de  $10 \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

**Tabla 2. Valores experimentales de dureza y desviación estándar de recubrimientos de W-Co y relación S/N (Taguchi L16 matriz ortogonal).**

Exp. N°	Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	CoSO <sub>4</sub> .7.H <sub>2</sub> O (mol/L)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol/L)	pH	Temp. (°C)	Dureza (HRb)		Desviación estándar	
						Valor HRb	Relación S/N (dB)	±HRb	Relación S/N (dB)
1	1	0,05	0,05	3	20	34,00	30,58	2,83	-30,64
2	1	0,10	0,10	5	40	37,50	31,29	6,36	-31,54
3	1	0,15	0,15	7	70	84,50	38,54	0,71	-38,54
4	1	0,20	0,20	9	100	61,50	35,76	3,54	-35,78
5	3	0,05	0,10	7	100	79,40	38,00	0,85	-38,00
6	3	0,10	0,05	9	70	71,50	37,07	3,54	-37,09
7	3	0,15	0,20	3	40	42,00	32,35	5,66	-32,50
8	3	0,20	0,15	5	20	36,50	31,18	3,54	-31,27
9	4	0,05	0,15	9	40	47,50	33,52	2,12	-33,54
10	4	0,10	0,20	7	20	29,00	29,19	2,83	-29,27

11	4	0,15	0,05	5	100	46,00	33,23	2,83	-33,26
12	4	0,20	0,10	3	70	62,00	35,84	1,41	-35,85
13	5	0,05	0,20	5	70	73,00	37,26	1,41	-37,27
14	5	0,10	0,15	3	100	50,50	34,00	4,95	-34,09
15	5	0,15	0,10	9	20	35,25	30,89	3,18	-30,96
16	5	0,20	0,05	7	40	51,50	34,23	0,71	-34,24

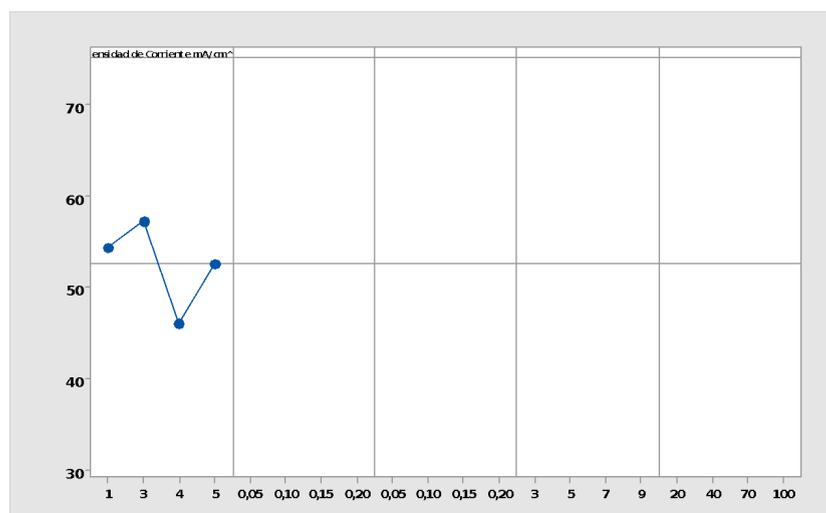
Los resultados para la variable respuesta (dureza) y la desviación estándar se resumen en la Tabla 4.

Podemos ver que el máximo valor corresponde a la variable A, la temperatura, de esta forma comprobamos estadísticamente que éste es el parámetro más importante que influye sobre la obtención de depósitos de W-Co de elevada dureza, mientras que el parámetro E (contenido de sales de wolframio) es el menos influyente. El efecto de los factores de control sobre la dureza de los

recubrimientos obtenidos se muestra en la Figura 1. La figura indica que la mayor dureza de la película se producirá cuando se utilice una densidad de corriente de 3 mA/cm<sup>2</sup>, un contenido de sales de cobalto de 0,05 mol/L, un contenido de sales de wolframio de 0,15 mol/L, un pH cercano a 7 y una temperatura de 70°C, lo cual es coincidente con otras investigaciones (Obradovic, 2006; Iwasaki, 2004).

**Tabla 4. Respuesta S/N (dB) para la variable respuesta (dureza) y desviación estándar.**

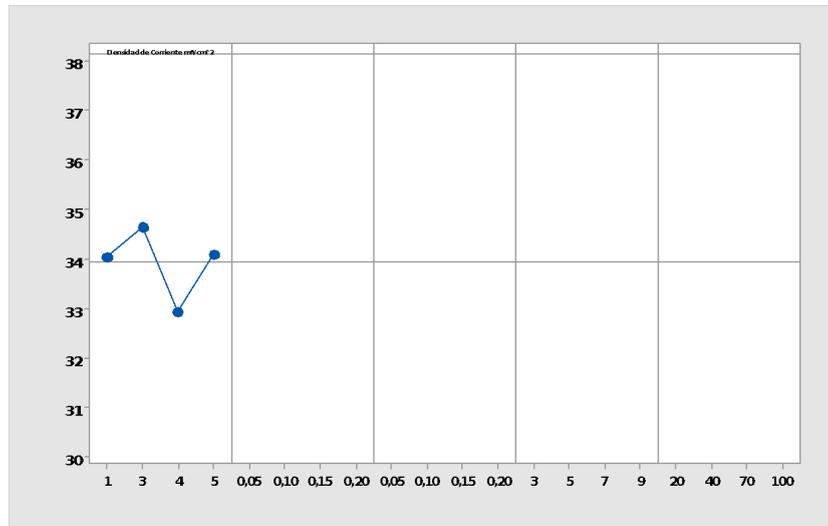
Parámetro	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Máximo-Mínimo	
Temperatura °C (A)	30,46	32,85	37,18	35,25	6,72	
CoSO <sub>4</sub> .7.H <sub>2</sub> O (mol/L) (B)	34,84	32,89	33,75	34,26	1,95	
pH del electrolito	33,19	33,24	34,99	34,31	1,79	
Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> ) (D)	34,04	34,65	32,95	34,10	1,70	
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol/L) (C)	33,78	34,01	34,31	33,64	0,67	
Desviación estándar	A	-30,54	-32,96	-37,19	-35,28	6,65
	B	-34,86	-33,00	-33,82	-34,28	1,86
	C	-33,27	-33,33	-35,01	-34,34	1,74
	D	-34,13	-34,71	-32,98	-34,14	1,73
	E	-33,81	-34,09	-34,36	-33,71	0,65



**Figura 1. Efecto de los factores de control sobre la dureza de depósitos de W-Co: gráfico de medias.**

El análisis de los resultados sobre la base de la desviación estándar (Tabla 4) revela que la

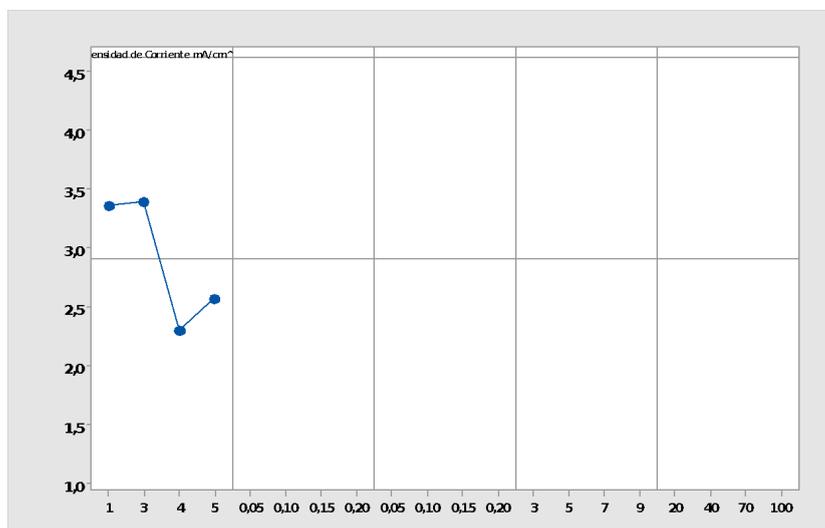
variación de los datos es muy sensible a la variación de la temperatura.



**Figura 2. Efecto de los factores de control sobre la dureza de depósitos de W-Co obtenidos por electrodeposición: gráfico de las relaciones señal a ruido.**

En las figuras 1 y 2 se puede notar que la influencia de la temperatura y el contenido de las sales de cobalto en el electrolito son muy significativos, mientras que la concentración de las sales de

wolframio es el factor que menos influye en el proceso dentro de los niveles en que se ha utilizado en los experimentos.

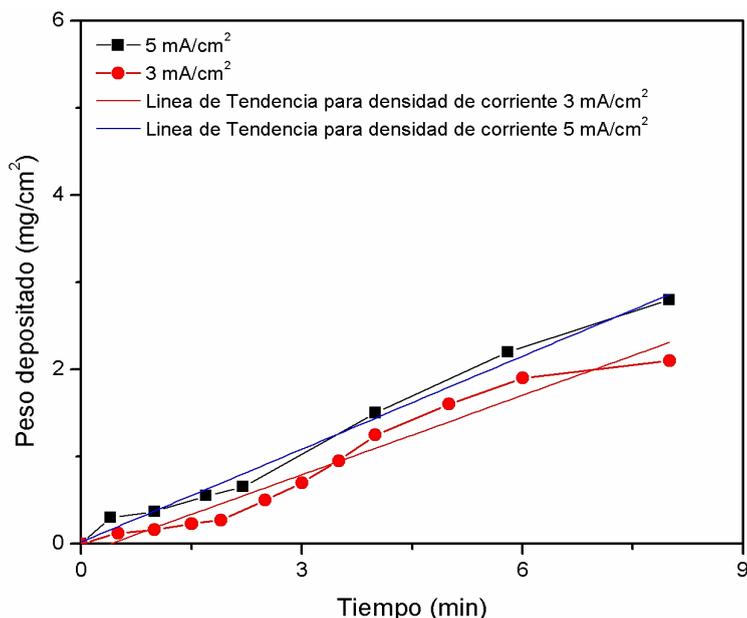


**Figura 3. Gráfica de medias para desviación estándar.**

La gráfica de medias de la desviación estándar comparada con las gráficas de relaciones S/N y media de medias permite seleccionar la combinación de niveles de parámetros que optimizan la dureza de los recubrimientos con la menor variación. Esto ocurre cuando se obtiene la

siguiente combinación de parámetros: concentración de sales de cobalto de 0,05 mol/L, densidad de corriente 5 mA/cm<sup>2</sup>, concentración de sales de wolframio 0,15 a 0,20 mol/L, pH neutro y T en 70°C. Los resultados experimentales de los depósitos obtenidos al combinar las condiciones

establecidas en el diseño de parámetros de Taguchi se muestran en la figura 4.



**Figura 4.** Peso depositado en función del tiempo en la obtención de recubrimientos de W-Co por electrodeposición cuando se ha empleado una temperatura de 70 °C; pH 7,6. La composición del baño empleado se muestra en la tabla 5.

Con el fin de conocer la significación estadística de diferentes factores en la dureza, se realizó un análisis multivariado de varianza (MANOVA), que es un procedimiento para probar la igualdad de los vectores de medios de múltiples respuestas. La Tabla 6 muestra los resultados de MANOVA. Los valores de P reportados en la última columna de la tabla corroboran que la temperatura es altamente

significativa ( $P < 0,1$ ), al igual que el pH del electrolito. La figura 5 muestra los gráficos de interacción para los factores de control. Los resultados determinan que la interacción entre la temperatura empleada en el proceso y la concentración de sales de cobalto es altamente significativa.

**Tabla 5:** Composición de baño electrolítico empleado en la electrodeposición de recubrimientos de W-Co correspondientes a figura 4

Sulfato de cobalto (CoSO <sub>4</sub> ·7.H <sub>2</sub> O)	0,05 mol/l
Ácido Cítrico (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2 H <sub>2</sub> O)	0,50 mol/l
Tungstato de Sodio (Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O)	0,15 mol/l
Cloruro de amonio (NH <sub>4</sub> Cl)	0,60 mol/l
Bromuro de sodio (NaBr)	0,15 mol/l
Sacarina	0,60 g/l
Dodecibenceno sulfonato de sodio (C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NaO <sub>3</sub> S)	0,60 g/l
pH	7,6

**Tabla 6.** Análisis MANOVA

Fuente	GLa	SC Seccb	Sc. Ajustc	Mc Ajustd	Fe	Pf
Temperatura °C (A)	3	17742	17771	5923	6,93	0,022
CoSO <sub>4</sub> ·7.H <sub>2</sub> O (mol/L) (B)	3	2422	2228	5923	0,87	0,5
pH del electrolito	3	3996	3383	1127	3,70	0,081
Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> ) (D)	3	21358	15365	5122	0,86	0,495
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (mol/L) (C)	3	797	797	266	0,03	0,992

Error Residual	6	5130	5130	855		
Total	21	25375				

a GL: Grado de libertad.

b Sc SEC: Sumas secuenciales de los cuadrados (mide la reducción de las sumas de cuadrados residuales proporcionados por cada factor de control adicional en el modelo).

c Sc Ajust: Sumas de cuadrados ajustadas (mide la reducción de las sumas de cuadrados residuales proporcionados por cada factor de control en relación con un modelo que contiene todos los otros factores de control).

d Mc Ajust: Media ajustada

e F: Prueba estadística F

f P: Valor probable

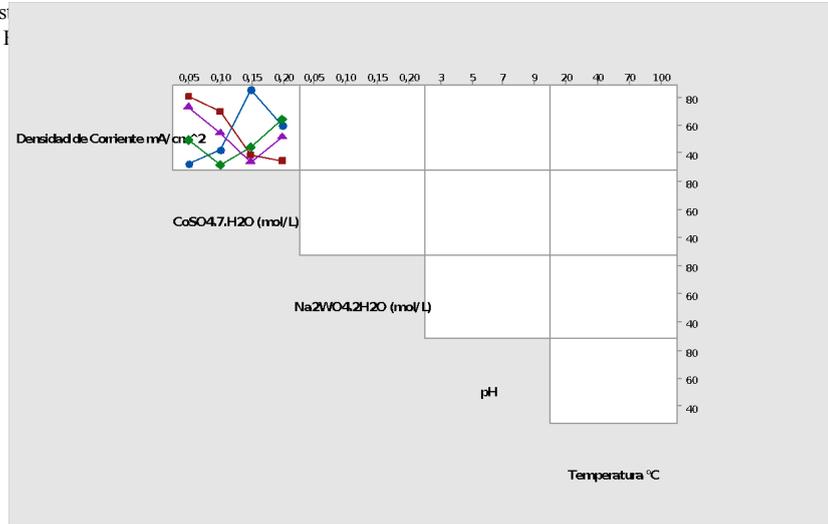
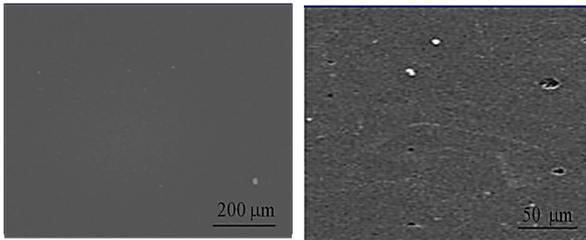


Figura 5. Gráfica de interacción entre factores de control para la electrodeposición de recubrimientos de W-Co cuando la variable respuesta es la dureza.

El aspecto de las películas de W-Co obtenidas sobre acero observadas en microscopio metalográfico



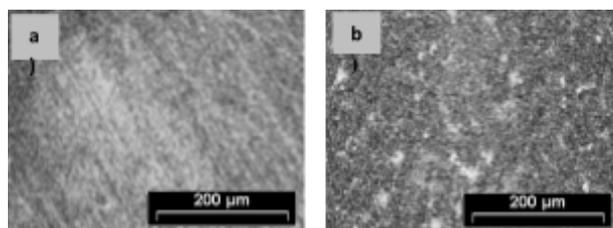
A fin de poder realizar una comparación entre los valores de dureza y la resistencia a la corrosión de recubrimientos de W-Co y recubrimientos de cromo

puede observarse en la figura 6.

duro, se obtuvieron películas de 10 µm de espesor de cromo sobre sustratos planos de acero de bajo contenido de carbono. Se realizó la medición de dureza de dichos recubrimientos de los cuales se registró un valor promedio de 80 HRb, valor similar al obtenido en recubrimientos de W-Co. La composición del electrolito empleado en la obtención de depósitos de cromo duro sobre acero de bajo contenido de carbono se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de trabajo y composición de baño electrolítico empleado en la deposición de recubrimientos de Cromo duro

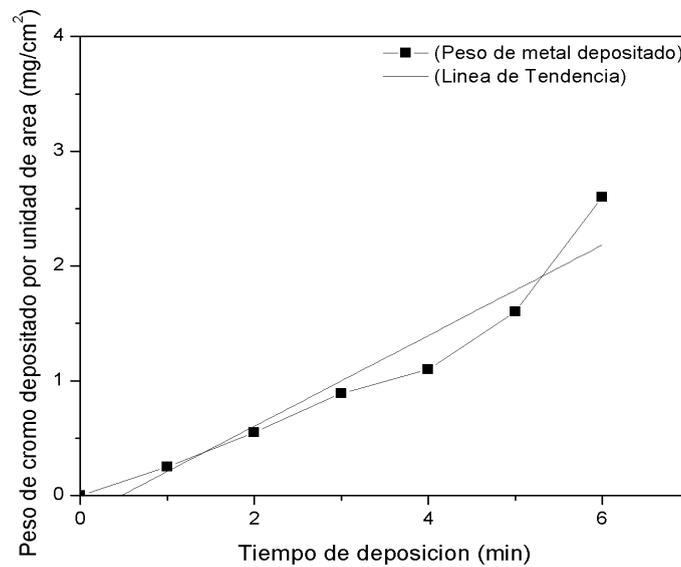
Trióxido de Cromo (CrO3)	250 g/l
Ácido Sulfúrico (H2SO4)	2 g/l
Temperatura	50 °C
Densidad de Corriente (A/dm2)	40
Sacarina	0,60 g/l
Dodecibenceno sulfonato de sodio (C18H29NaO3S)	0,60 g/l
pH	3



**Figura 7. a) Vista superficial del sustrato metálico empleado en este trabajo obtenida por medio de microscopio metalográfico. b) Vista superficial del sustrato recubierto con una capa de cromo duro de acuerdo a las condiciones de trabajo establecidas por la tabla 7. Los resultados experimentales obtenidos al emplear las condiciones establecidas en la Tabla 7 para obtener depósitos de cromo duro (Fig. 7 b)**

La figura 7 muestra micrografías obtenidas mediante microscopía metalográfica de la vista superficial del sustrato metálico empleado (Figura 7 a) y el mismo luego de haber sido recubierto con

una capa de cromo duro obtenida por electrodeposición.



**Figura 8. Peso depositado en función del tiempo en el proceso de cromado bajo condiciones expresadas en la Tabla 7.**

### 5. Descripción del Proceso Innovador

El proceso innovador consiste en el desarrollo de un tipo de recubrimiento similar al cromo duro que sea factible de utilizar en piezas industriales y tuberías como protector frente a la corrosión. A tal fin se ha realizado la electrodeposición de aleación de W-Co desde electrolitos con pH cercano a la neutralidad (pH = 7,6) y libre de cromatos. Se ha

utilizado el diseño experimental de Taguchi a fin de determinar la condición óptima para obtener recubrimientos de aleación de Wolframio-Cobalto desde baños electroquímicos amigables con el medioambiente a los que se ha agregado como agente tensioactivo dodecibenceno sulfonato de sodio.

**Tabla 8. Comparación de procesos con el proceso electroquímico desarrollado**

Variables operativas	Proceso electroquímico de Cromado	Proceso electroquímico innovador de obtención de películas delgadas de W-Co
Temperatura	50 °C	70 °C
Tiempo	20 min (*)	8 minutos

Reactivos químicos	Ácido crómico Ácido Sulfúrico Sulfato de Cobre Sulfato de Níquel	Sulfato de Cobalto Ácido Cítrico Tungstato de Sodio Cloruro de Amonio Bromuro de Sodio Sacarina Dodecibenceno sulfonato de sodio
Dureza HRb para películas de 10 µm de espesor	80	78
Densidad de Corriente empleada (mA/cm <sup>2</sup> )	15 a 50 A/dm <sup>2</sup>	5

(\*) A diferencia de los recubrimientos de W-Co que pueden ser obtenidos en un solo paso, los depósitos de cromo requieren según el sustrato una electrodeposición inicial de cobre, seguida de la electrodeposición de una capa de níquel para finalmente proceder a la deposición de cromo.

## 6. Conclusiones

Para obtener depósitos resistentes a la corrosión, el recubrimiento clásico es el de cromo. Los recubrimientos de cromo duro se consiguen al recubrir la chapa de acero primeramente con cobre, luego con níquel y finalmente con cromo empleando como electrolito baños con presencia de cromo hexavalente. Los depósitos así obtenidos son altamente resistentes a la corrosión. No obstante los baños empleados para conseguir estos depósitos contienen cromatos, altamente perjudiciales para la salud de quienes operan con este tipo de electrolitos. Como alternativa se propone realizar el recubrimiento de objetos ferrosos con capas de aleación de Wolframio-Cobalto. Este tipo de aleación produce resultados similares a los obtenidos con cromo. El diseño experimental de Taguchi puede ser aplicado para optimizar la dureza de las películas de W-Co obtenidas por electrodeposición. Se ha determinado experimentalmente y estadísticamente que la combinación de parámetros óptimos para alcanzar películas de W-Co de alta dureza implica el empleo de temperaturas cercanas a 70°C, una concentración de 0,05 mol/L de sulfato de cobalto en el electrolito, valores de pH cercanos a la neutralidad y la presencia de agentes tensioactivos en el baño electroquímico.

## 7. Referencias

BACAL, P., INDYKA P., STOJEK Z., DONTEN M. Unusual example of induced codeposition of tungsten. Galvanic formation of Cu-W alloy. *Electrochemistry Communications* 54 (2015) 28-31.

BALAK Z. ZAKERI, M. RAHIMPOUR, M. SALAHI, E. Taguchi design and hardness

optimization of ZrB<sub>2</sub>-based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS. *Journal of Alloys and Compounds* 639 (2015) 617-625

HOSSEINI, J., BODAGHI A. Corrosion Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Alloy Coatings in NaCl Aqueous Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2584 – 2595

IWASAKI H., HIGASHI K., NIEH T. Tensile deformation and microstructure of a nanocrystalline Ni-W alloy produced by electrodeposition. *Scripta Materialia* 50 (2004) 395-399

MANTELL, E. *Electroquímica* 1963; 46:73-84.

OBRADOVIC, M, BONSNJAVOK, G., STEVANOVIC R., MAKSIMOVIC, M. Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4201-4207.

SONG, G., XU G., QUAN Y., YUAN Q., DAVIES, P. Uniform design for the optimization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofilms produced by electrophoretic deposition.

TSYNTSARU, N., CESILIUS H., PELLICER E., CELIS J., SORT J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt-tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. *Electrochimica Acta* 104 (2014) 94-103.

ZHANG, F. WANG, Z. YANG M. Assessing the applicability of the Taguchi design method to an interrill erosion study. *Journal of Hydrology* 521 (2015) 65-73