

## **Deposición *electroless* de recubrimientos Ni-P y estudio de la influencia del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión**

### **Electroless deposition of Ni-P deposits and study of the influence of content of phosphorus on the corrosion resistance**

*Jacqueline Corredor Acuña<sup>a, b</sup>, Félix Echeverría Echeverría<sup>b, \*</sup>*

<sup>a</sup>Universidad de Pamplona Universidad de Pamplona, km 1 vía Bucaramanga-Pamplona, Colombia.

<sup>b</sup>Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia. SIU, Calle 62 N.º 52-59, Torre II, laboratorio 330, Medellín, Colombia.

(Recibido el 30 de marzo de 2007. Aceptado el 10 de agosto de 2007)

#### **Resumen**

Se prepararon recubrimientos Ni-P por tecnología autocatalítica (*electroless*) y se estudió la morfología y capacidad anticorrosiva en función del contenido de fósforo. Con el fin de obtener recubrimientos de diferente concentración de fósforo se operaron baños con dos grados de acidez, pH básico y pH ácido. El poder protector de los recubrimientos aumentó con la concentración de fósforo; esta evaluación se realizó mediante medidas de polarización. Morfológicamente, los recubrimientos obtenidos en medio ácido (con un 7,9% P), presentaron un aspecto liso y los recubrimientos obtenidos en medio básico (2,6% P) son nodulares. Igualmente, se midió la velocidad de deposición y el espesor de capa.

----- *Palabras clave:* *electroless* Ni-P, acero, resistencia a la corrosión.

#### **Abstract**

Ni-P coatings were prepared by autocatalytic technology and their morphology and anticorrosive capacity were studied based on their phosphorus content. Acid and basic baths were operated; each one produced different phosphorus contents.

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: 57 +4 +210 66 15, Fax: 57+4+263 82 82, correo electrónico: felix.echeverria@siu.udea.edu.co (F. Echeverría).

The protective power increased with the phosphorus concentration. The coatings were evaluated by polarization measurements. In acid environment the coating (7,9% P) presented a smooth feature and in basic environment the coating (2,6% P) presented a nodular feature. Also, speed of deposition and thickness of layer were measured.

----- *Key words:* Electroless Ni-P, corrosion resistance, steel.

## Introducción

Existen principalmente dos métodos para la obtención de depósitos metálicos a partir de soluciones acuosas, un método usa corriente eléctrica (electroplateado) y el otro usa un compuesto donador de electrones y es denominado *electroless plating*. Los recubrimientos *electroless* ofrecen características que los hacen muy valiosos, tales como: superior uniformidad, resistencia al desgaste y a la corrosión, mayor dureza, fácil aplicación en diferentes piezas de trabajo, alta capacidad de cubrimiento, fuerte adherencia, buena conductividad eléctrica, baja porosidad, espesor uniforme aun en componentes de formas complejas, el recubrimiento se puede formar sobre no conductores y permite lograr propiedades magnéticas controlables por medio de un apropiado tratamiento térmico [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

Los depósitos Ni-P (níquel-fósforo) que se pueden formar sobre superficies metálicas y no metálicas, actúan como barrera, protegiendo el sustrato al separarlo del ambiente corrosivo y no por acción de sacrificio como actúan otros recubrimientos metálicos. Mediante la técnica *electroless* se obtienen depósitos de Ni-P que ofrecen acción anticorrosiva y antidesgaste [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]; recubrimientos de Ni que mejoran la resistencia mecánica de fibras ópticas [21, 22, 35, 37], Ni-B que brindan alta dureza y resistencia [13, 24, 39] y de otros metales o con incorporaciones de terceros elementos [7, 9, 10, 16, 17, 19, 20, 29, 30, 32, 33, 34, 36, 38, 41, 45, 46, 47].

La aleación de Ni-P consiste en pequeños cristales de Ni (0,5-30 nm) [26] “flotando” en una fase amorfa de Ni y P. Materiales nanocristalinos ofrecen baja resistencia a la corrosión debido a la cantidad enorme de límite de grano actuando como vías de corrosión preferencial, acelerando la corrosión debido a la formación de un gran número de celdas microquímicas con la matriz [12, 18, 27].

Aunque los porcentajes de fósforo reportados para cada estructura varían de un autor a otro [26, 27, 28], en términos generales se clasifican como: contenido bajo de fósforo (microcristalinos): 1-5% (%W/W), contenido medio (cristalinos): 5-8% (%W/W) y contenido alto (amorfo): > 9% (%W/W), cada rango exhibe propiedades físico-químicas típicas [28].

Se ha determinado que depósitos nanocristalinos Ni-P poseen una resistencia a la corrosión más baja que la de su contraparte amorfa [7]; depósitos con un promedio de 12% de fósforo con mejor resistencia a la corrosión que los de un 10,5% de P [47] y depósitos con un 8% de fósforo de mayor poder protector que los de un 16% de P en soluciones de cloruros 1M [42].

En este estudio se presentan los resultados de la obtención y caracterización de recubrimientos con bajos y altos porcentajes de fósforo, lo que se llevó a cabo operando baños *electroless* en condiciones básicas y ácidas; luego se evaluó el efecto anticorrosivo de los recubrimientos obtenidos, se establecieron las condiciones de trabajo más apropiadas y su efecto sobre las características del recubrimiento que posteriormente permitirán obtener recubrimientos anticorrosivos ternarios Ni-óxidos de hierro-P. La caracterización de las muestras obtenidas se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y curvas de polarización electroquímica.

## Experimentación

Para este estudio se emplearon como sustrato cupones de acero al carbono AISI 1020 con áreas aproximadas de 12 y 2,4 cm<sup>2</sup> y un espesor de 1 mm. Previo a la formación del depósito los cupones se pulieron hasta lija 600 y posteriormente se desengrasaron con acetona en un baño de ultrasonido y se sumergieron en una solución decapante de HCl al 10% en volumen por 1 min aproximadamente. Finalmente se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire frío.

En medio básico y ácido se emplearon formulaciones con citrato de sodio y tiourea como estabilizadores, respectivamente. En la tabla 1 se presentan

los valores de las concentraciones empleadas en cada caso para los diferentes componentes del baño y las condiciones generales de operación.

**Tabla 1** Composición de los baños y condiciones de operación empleadas en la obtención de recubrimientos Ni-P

| <i>Formulación del baño y condiciones generales</i> | <i>Medio básico</i> | <i>Medio Ácido</i> |
|---|---------------------|--------------------|
| Cloruro de níquel (g/l)                             | 30,0                |                    |
| Sulfato de níquel (g/l)                             |                     | 21,2               |
| Hipofosfito de sodio (g/l)                          | 40,0                | 24,0               |
| Cloruro de amonio (g/l)                             | 50,0                |                    |
| Citrato de sodio                                    | 25,0                |                    |
| Ácido láctico (ml/l)                                |                     | 28,0               |
| Ácido propiónico (ml/l)                             |                     | 2,2                |
| Tiourea (g/l)                                       |                     | 0,8                |
| T (°C)  | 85,0-88,0           | 90,0               |
| pH  | 7,5-10,0            | 4,5                |
| Tiempo formación del depósito (h)                   | 1,0                 | 1,0                |

El proceso de deposición se realizó suspendiendo la muestra en el centro de un vaso de precipitado de 100 ml conteniendo 40 ml de solución *electroless*. El calentamiento se realizó en una plancha con agitación magnética. Las variaciones en la temperatura y el pH del baño fueron menores a 4 °C y 0,3 unidades de pH, respectivamente. Con el fin de mantener el pH en el valor deseado, se adicionó en forma continua amoniaco.

El peso de las muestras se registró antes y después de los ensayos para determinar la velocidad de obtención del recubrimiento, empleando una balanza analítica con una precisión de  $\pm 2$  mg.

La morfología de la superficie de los recubrimientos obtenidos se realizó por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL versión 1.0 y la composición se determinó em-

pleando una sonda de espectrometría de energía dispersiva (EDS) unida al SEM. La evaluación de la capacidad protectora del recubrimiento se realizó por exposición de probetas al ambiente de laboratorio durante 9 meses. Con otras probetas similares se realizaron curvas de polarización electroquímica (en un sistema galvanostato/potenciostato, marca IMGe Bas-Zahner).

## Resultados y discusión

### *Velocidad de formación del recubrimiento y morfología*

La velocidad de obtención del depósito se calculó usando la fórmula reportada para tales fines [48]:

$$V (\mu\text{m}/\text{h}) = \frac{M * 60 * 10^4}{A * I * d}, \text{ donde:}$$

$M$ : peso del depósito (g)

$A$ : área del sustrato (cm<sup>2</sup>)

$t$ : tiempo de duración del niquelado (min)

$d$ : densidad del recubrimiento (g/cc)

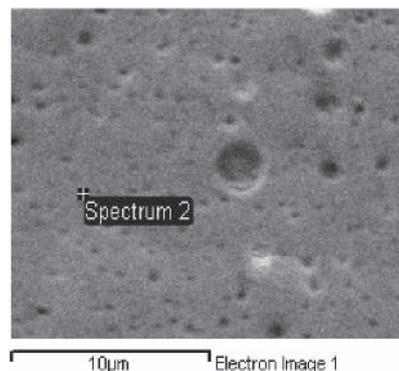
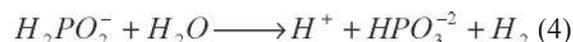
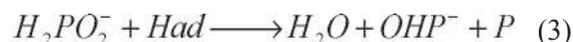
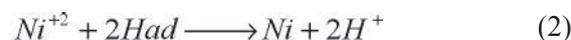
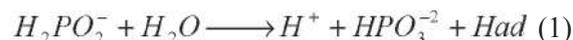
Los valores de velocidad obtenidos para el baño en condiciones ácidas fueron de aproximadamente 8,9  $\mu\text{m h}^{-1}$ , mientras para el baño básico se calculó un valor alrededor de 13,3  $\mu\text{m h}^{-1}$ . Esta diferencia en las velocidades de deposición a diferentes valores de pH era de esperarse considerando las grandes diferencias en composición y temperatura del baño en cada caso. Esta variación está en concordancia con lo reportado por otros autores empleando condiciones similares [2, 13, 27, 49].

Ahora bien, para el caso del baño ácido el valor obtenido acá es sustancialmente menor que lo reportado por Baskaran et al. [49], quienes obtuvieron cerca de 15  $\mu\text{m h}^{-1}$ . Esta diferencia la podríamos explicar teniendo en cuenta que dichos autores emplearon como sustrato cobre, que es un material con menor actividad y en el estudio reportado se recubrió inicialmente con una capa de níquel, realzando la reacción autocatalítica Ni-P. Adicional a esto, la disminución de la velocidad de deposición en este tipo de procesos, puede deberse a variación excesiva ya sea en la temperatura o en la composición del baño. Se ha indicado que un aumento excesivo o descontrolado de la temperatura da lugar a la disminución de la velocidad de deposición [47], de igual manera una concentración mayor de 1 ppm de tiourea en el baño *electroless* reducirá la cinética de formación de depósito [13].

Con respecto al recubrimiento obtenido en medio básico, el valor de velocidad obtenido de aproximadamente 13,3  $\mu\text{m h}^{-1}$  es comparable con los reportados en la literatura entre 10 y 15  $\mu\text{m h}^{-1}$  [27] en condiciones similares de pH y composición del baño *electroless*.

En la figura 1, se presentan la composición y la morfología superficial del recubrimiento Ni-P obtenido en un baño a un pH = 4,5 aproxima-

damente. En cuanto a la morfología, se observa una superficie con presencia de poros de diferente dimensión tanto en diámetro como en profundidad, similar con las ya reportadas [6, 9, 10, 50, 51]. Sin embargo, el área libre de poros no presenta una mayor rugosidad aparente, ni tampoco estructuras particulares tipo nódulo en forma de coliflor, como ha sido reportado por otros autores en condiciones similares a las aquí empleadas [48]. La porosidad en el recubrimiento está relacionada con la composición del baño [50] o con un efecto de la reacción de evolución de hidrógeno [26], propia del crecimiento del recubrimiento bajo condiciones ácidas, según el mecanismo más ampliamente aceptado y propuesto [14], como sigue:



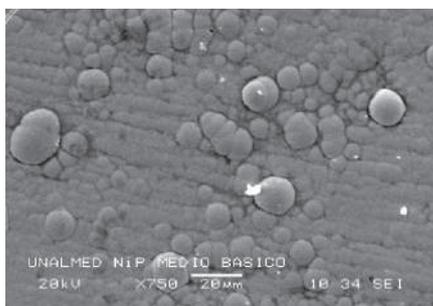
| Elemento | Porcentaje Peso (%) |
|----------|---------------------|
| P        | 7.9                 |
| Fe       | 3.6                 |
| Ni       | 88.5                |
| Totales  | 100                 |

**Figura 1** Composición y micrografía SEM del recubrimiento Ni-P obtenido en condiciones ácidas

Los análisis de EDS de recubrimientos como el mostrado en la figura 1, indican una concentración de fósforo de alrededor de 7,9% (W/W), lo que está en concordancia con los reportes que indican que en condiciones de bajo pH y temperaturas de alrededor de 90 °C se depositan recubrimientos con contenidos de fósforo en los rangos de concentración media y alta de fósforo [1, 27, 31, 42]. La presencia de hierro (Fe) puede estar relacionada con fenómenos de disolución localizada en los poros del recubrimiento, debido a condiciones particularmente ácidas como podría deducirse del mecanismo de reacción indicado en las ecuaciones 1 a 4.

Presencia de Fe en este tipo de recubrimientos ha sido observada por Straffelini y Singh en estudios donde sometieron a altas temperaturas las muestras recubiertas [42, 43], concluyendo que ocurría un fenómeno de difusión de Fe desde el sustrato a través del recubrimiento Ni-P. Esto sin embargo, es poco probable que ocurra en nuestro caso dado que no se realizaron tratamientos térmicos a los depósitos después de obtenidos.

La micrografía mostrada en la figura 2, es típica de los recubrimientos Ni-P obtenidos a condiciones de pH entre 7,5 y 10. Esta imagen permite observar la presencia de nódulos en forma de coliflor en la superficie, en concordancia con los resultados obtenidos en otros estudios para condiciones básicas [48, 50].



| Elemento | Porcentaje Peso (%) |
|----------|---------------------|
| P        | 2.6                 |
| Ni       | 97.4                |
| Totales  | 100                 |

**Figura 2** Composición y micrografía SEM del recubrimiento Ni-P obtenido en condiciones básicas

Otros reportes que estudiaron la morfología concluyen que dependiendo de los aditivos adicionados a cada baño, específicamente en cuanto a estabilizadores y acomplejantes, se va a obtener recubrimientos de diferentes morfologías [13]. Parece que estos agentes influyen la velocidad de nucleación y crecimiento de la película; por ejemplo, adiciones de tiourea o ácido succínico han sido relacionadas por algunos autores con un crecimiento columnar, el cual finalmente da lugar a morfologías en forma de coliflor en la superficie [51]. Estructuras de baja rugosidad que revelan crecimiento lateral, se relacionan con la utilización de acetato de plomo [13]. El mismo estudio revela que la morfología y, por tanto el mecanismo de crecimiento del recubrimiento, no tiene influencia significativa en su microdureza.

A diferencia de lo reportado por Balaraju [51], en la presente investigación los recubrimientos obtenidos en medio ácido donde se utilizó como estabilizante tiourea, presentan una superficie lisa, que está relacionada con un mecanismo de crecimiento lateral en el recubrimiento.

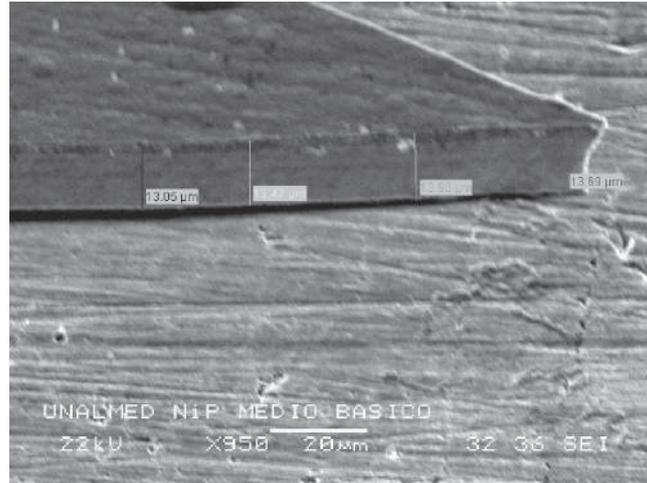
Sin embargo, Grosjean [52] reporta que a medida que disminuye la cantidad de fósforo, aumenta la presencia de nódulos en la superficie del depósito. Esta observación concuerda con lo observado en el presente trabajo, porque en este recubrimiento de concentración media de fósforo no se observaron nódulos, los que sí se observaron en el recubrimiento de concentración baja de fósforo como se pueden observar en la figura 2, donde se muestra la morfología y composición del recubrimiento obtenido en medio básico.

Según lo planteado por el mecanismo de las ecuaciones 1 a 4, en condiciones de pH alto y a temperaturas alrededor de 85 °C los recubrimientos tendrían bajos contenidos de fósforo, experimentalmente comprobado por Winowlin [2] quien obtuvo P entre el 1 y 5% en el recubrimiento. La evaluación de la concentración de fósforo para la muestra (figura 2), de aproximadamente 2,6%, concuerda con la anterior observación dadas las condiciones de trabajo empleadas.

### **Espesor del recubrimiento**

En la figura 3 se muestran las características del recubrimiento Ni-P obtenido en condiciones de

pH básico. Este corte se obtuvo mediante doblado y desdoblado de la probeta recubierta de manera sucesiva hasta fracturar el recubrimiento.



**Figura 3** Micrografía SEM mostrando la determinación del espesor de la película Ni-P. Medio de obtención del recubrimiento: básico

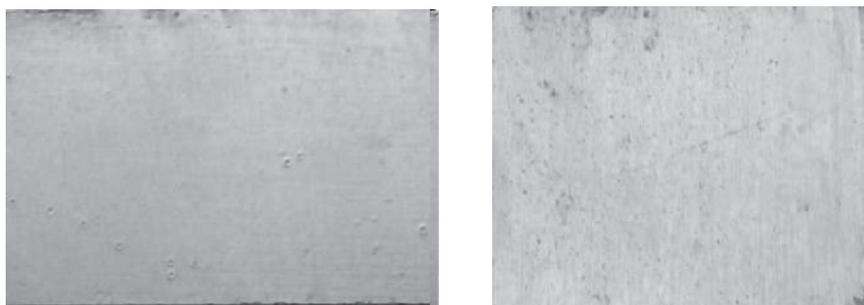
De esta imagen se puede calcular un espesor aproximado de 13  $\mu\text{m}$ . Este valor es comparable con los reportados por Xie **Haowen** and Zhang Bangwei [27], quienes para un pH de 7 obtuvieron 15  $\mu\text{m}$  y para un pH de 10 obtuvieron 10  $\mu\text{m}$ . Vale la pena destacar la gran homogeneidad en espesor del recubrimiento obtenido como lo revela la micrografía.

### **Resistencia a la corrosión de los recubrimientos**

Con el fin de observar la capacidad protectora de los recubrimientos, se expusieron al ambiente de laboratorio (temperatura de 23 °C) durante 9 meses. En las figuras 4 y 5 se presenta la apariencia final de las superficies expuestas.



**Figura 4** Fotografías de los recubrimientos obtenidos en medio básico después de expuestos durante 9 meses al ambiente de laboratorio



**Figura 5** Fotografías de los recubrimientos obtenidos en medio ácido después de expuestos 9 meses al ambiente de laboratorio

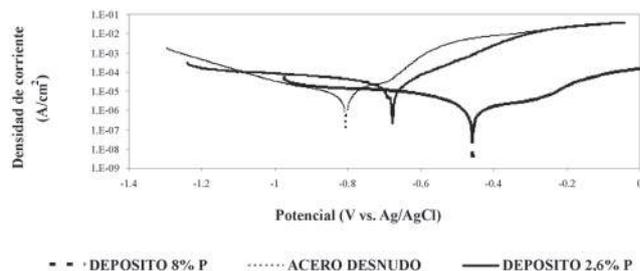
Para el periodo de exposición, se puede observar que los depósitos obtenidos en condiciones básicas presentan un ataque corrosivo muy evidente, mientras que los formados en condiciones ácidas exhiben mayor resistencia a la corrosión.

A partir de este ensayo se puede concluir que los recubrimientos con concentraciones medias de fósforo (7,9%) son más resistentes a la corrosión que los de baja concentración (2,8%), observación que concuerda con los resultados de otros estudios [1, 2, 13, 18, 23, 28, 31, 49, 53] y que se explica a partir del grado amorfo o cristalino del depósito como se expone a continuación.

Aunque no existe consenso acerca de la microestructura de las aleaciones Ni-P, se aceptan las siguientes observaciones: aleaciones con bajo porcentaje de fósforo son soluciones sólidas de

níquel nanocristalino saturadas con fósforo, aleaciones con altas concentraciones de fósforo exhiben una estructura completamente amorfa y aleaciones de concentración media de fósforo son una mezcla de estructuras nanocristalinas y amorfas. Por tanto, las estructuras amorfas (alto porcentaje de fósforo) son más resistentes a la corrosión que las cristalinas porque no tienen bordes cristalinos que favorezcan el inicio y desarrollo de la corrosión o la difusión de especies a través del recubrimiento [53].

Ahora, con el fin de evaluar por métodos electroquímicos la resistencia a la corrosión de los depósitos obtenidos, se realizaron curvas de polarización del sustrato y de los recubrimientos en solución de NaCl al 3,5%. En la figura 6 se presentan los resultados obtenidos.



| Sistema estudiado  | $E_{Corr}$ (V vs Ag/AgCl) | $I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ ) | V ( $\mu m/h$ ) |
|--------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Ni-alto P (ACIDO)  | -0.47                     | 1                           | 18.6            |
| Ni-bajo P (BASICO) | -0.68                     | 31                          | 28.9            |
| Acero desnudo      | -0.8                      | 153                         |                 |

**Figura 6** Curvas de polarización potenciodinámica (NaCl 3,5%)

Estos ensayos indican que la muestra con mayor contenido de P induce un desplazamiento del

potencial de corrosión hacia valores más nobles, siendo así que para el 0% (acero desnudo) el

potencial es cercano a  $-0,8$  V, para 2,6% de P es  $-0,68$  V y para 8% de P es  $-0,47$  V. De otro lado la menor corriente de corrosión fue exhibida por el recubrimiento con mayor porcentaje de P. Sin embargo, es sorprendente que el recubrimiento con 2,6% de P muestre una corriente mayor que el recubrimiento con 8% de P, el cual es sustancialmente más delgado. Esto puede estar principalmente relacionado con lo mencionado anteriormente acerca de cómo una mayor cristalinidad del recubrimiento afecta negativamente la resistencia a la corrosión.

### Conclusiones

1. El contenido de fósforo de los recubrimientos Ni-P se puede controlar mediante la variación de las condiciones de ensayo: el pH presenta una relación inversa con el contenido de fósforo, baños ácidos (pH entre 4 y 6,5) generan contenidos de alrededor de 7,9% de P, mientras que baños básicos (pH entre 8 y 10) permiten obtener concentraciones menores de fósforo, aproximadamente 2,6% en el depósito realizado en las condiciones estudiadas.
2. Para cada una de las condiciones de acidez descritas se obtuvieron recubrimientos de morfología característicos. Efecto explicable desde el punto de vista de la naturaleza de los aditivos utilizados, lo que da lugar a las dos morfologías conocidas: depósitos nodulares o en coliflor para los baños básicos y depósitos lisos en baños ácidos. Se tiene evidencia que los procesos de crecimiento de los recubrimientos son controlados por los aditivos del baño, los cuales dependen del grado de acidez de la solución electrolítica.
3. No se observó el efecto esperado con respecto a la tiourea de la que se esperan capas nodulares, en tanto que en los ensayos realizados se formó un depósito liso. Se presume que en las condiciones empleadas, el efecto definitivo en la morfología lo ejercieron el pH y la temperatura, lo que coincide con reportes de otros estudios.
4. Los depósitos con mayores porcentajes de fósforo (obtenidos en medio ácido) exhibieron mayor capacidad anticorrosiva evidenciándose que la concentración de este elemento es determinante en el desempeño protector de los recubrimientos Ni-P.
5. Las bajas velocidades de formación del depósito en medio ácido, indican inestabilidad de las condiciones empleadas y por tanto, se requiere una mayor precisión en el control de las variables de proceso cuando se opera a valores bajos de pH.
6. Con respecto a la estabilidad de los baños, se puede mencionar que se requiere un control preciso de las condiciones de operación, específicamente la temperatura es definitiva en la operación ya que un sobrecalentamiento mayor a  $4$  ó  $5$  °C con respecto al límite fijado da lugar a un recubrimiento descontrolado (fenómeno observado con mayor frecuencia en condiciones ácidas, debido a que se opera a temperaturas mayores de  $90$  °C), generándose depósitos en todas las superficies en contacto con el baño y recubrimientos Ni-P de baja adherencia con el sustrato. En general, se observa mayor estabilidad y por tanto, fácil operación en baños *electroless* operados en condiciones básicas.

### Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el apoyo brindado en el desarrollo del proyecto.

### Referencias

1. R. Taheri, I. Oguocha, S. Yannacopoulos. "The tribological characteristics of electroless Ni-P coatings". *Wear*. Vol. 249. 2001. pp. 389-339.
2. J. Winowlin. "A study on the influence of process parameters on efficiency and cristallinity of electroless Ni-P deposits". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 169. 2005. pp. 308-31.
3. Z. Aixiang. "Electroless Ni-P coating of cenospheres using silver nitrate activator plating by nonisothermal method". *Surface and coatings technology*. Vol. 197. 2005. pp. 142-147.

4. J. Balaraju. "Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P & Ni-W-Cu-P alloys". *Surface and coatings technology*. Vol. 195. 2005. pp. 154-161.
5. J. Balaraju. "Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride bath". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 197. 2005. pp. 161-167.
6. B. Chen. "Effects of surfactants in an electroless Ni-plating bath on the properties of Ni-P alloy deposits". *Industrial engineering chemistry research*. Vol. 41. 2002. pp. 2668-2678.
7. Y. Gao. "Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P & Ni-W-P alloys with various structures". *Material science and engineering A*. Vol. 381. 2004. pp. 98-103.
8. M. Ger. "A novel process of electroless Ni-P plating by nonisothermal method". *Material chemistry and physics*. Vol. 89. 2005. pp. 383-389.
9. S. Shibli. G. Jabeera. R. Anupama. "Incorporation of nano zinc oxide for improvement of electroless nickel plating". *Applied Surface Science*. Vol. 253. 2006. pp. 1644-1648.
10. S. Shibli. G. Jabeera. R. Anupama. "Development of ZnO incorporated composite Ni-ZnO-P alloy coating". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 200. 2006. pp. 3903-3906.
11. Ch. Gu. "Electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate solution". *Journal of alloys and composites*. Vol. 391. 2005. pp. 104-109.
12. J. Balaraju. T. Sankara. T. Narayanan. S. Seshadri. "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings". *Materials Research Bulletin*. Vol. 41. 2006. pp. 847-860.
13. J. Balaraju. T. Sankara. T. Narayanan. S. Seshadri. "Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits". *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 99. 2006. pp. 117-126.
14. E. Touhami. E. Chassaing. M. Cherkaoui. "Kinetics of the autocatalytic deposition of Ni-P alloys in ammoniacal solutions". *Electrochimica Acta*. Vol. 43. 1998. pp. 1721-1728.
15. E. Touhami. E. Chassaing. M. Cherkaoui. "Modelisation of Ni-P electroless deposition in ammoniacal solutions". *Electrochimica Acta*. Vol. 48. 2003. pp. 3651-3658.
16. Q. Zhao. Y. Liu. "Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P & small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion". *Journal of Food Engineering*. Vol. 72. 2006. pp. 266-272.
17. M. Ger. "Transient phenomena of the codeposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage". *Materials chemistry and physics*. Vol. 87. 2004. pp. 102-108.
18. S. Narayanan. I. Baskaran. K. Krishnaveni. S. Parthiban. "Deposition of electroless Ni-P graded coatings & evaluation of their corrosion resistance". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 200. 2006. pp. 3438-3445.
19. S. Rossi. F. Chini. G. Straffelini. P. Bonora. R. Moschini. A. Stampali. "Corrosion protection properties of electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS<sub>2</sub> and Bronze/PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 173. 2003. pp. 235-245.
20. P. TAO and others. "XPS & AES investigation of nanometer composite coatings of Ni-P-ZnX on steel surface (ZnX= ZnSnO<sub>3</sub>, Zn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y ZnSiO<sub>3</sub>)". *Applied surface science*. Vol. 181. 2001. pp. 191-196.
21. B. Oraon. G. Majumdar. B. Ghosh. "Application of response surface method for predicting electroless nickel plating". *Materials & Design*. Vol. 27. 2006. pp. 1035-1044.
22. S. Shiue. "Effect of the coating thickness and roughness on the mechanical strength and thermally induced stress voids in nickel-coated optical fibers prepared by electroless plating method". *Thin Solid Films*. Vol. 485. 2005. pp. 169-175.
23. E. Touhami. E. Chassaing. M. Cherkaoui. "Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits". *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 99. 2006. pp. 117-126.
24. B. Oraon. G. Majumdar. B. Ghosh. "Parametric optimization and prediction of electroless Ni-B deposition". *Materials & Design*. Vol. 28. 2007. pp. 2138-2147.
25. E. Touhami. E. Chassaing. M. Cherkaoui. "Modelisation of Ni-P electroless deposition in ammoniacal solutions". *Electrochimica Acta*. Vol. 48. 2003. pp. 3651-3658.
26. T. Burchardt. "The effect of deposition temperature on the catalytic activity of Ni-P alloys toward the hydrogen reaction". *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 27. 2002. pp. 323-328.
27. X. Haowen. Z. Bangwei. "Effects of preparation technology on the structure and amorphous forming region for electroless Ni-P alloys". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 124. 2002. pp. 8-13.
28. H. Ashassi-sorkhabi. S. Rafizadeh. "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 176. 2004. pp. 318-32.
29. J. Balaraju. D. Kalavati. R. Rajam. "Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 200. 2006. pp. 3933-3941.

30. H. Ashassi-Sorkhabi, M. Dolati, N. Parvini-Ahmadi, J. Manzoori. "Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits". *Applied Surface Science*. Vol. 185. 2002. pp. 155-160.
31. J. Balaraju, T. Sankara, T. Narayanan, S. Seshadri. "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings". *Materials Research Bulletin*. Vol. 41. 2006. pp. 847-860.
32. P. Tao and others. "XPS & AES investigation of nanometer composite coatings of Ni-P-ZnX on steel surface (ZnX= ZnSnO<sub>3</sub>, Zn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y ZnSiO<sub>3</sub>)". *Applied surface science*. Vol. 181. 2001. pp. 191-196.
33. H. Xu. "Synthesis and properties of electroless Ni-P-Nanometer diamond composite coatings". *Surface and coatings technology*. Vol. 191. 2005. pp. 161-165.
34. Z. Yang. "Preparation and properties of Ni/P/single walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating". *Thin solid films*. Vol. 466. 2004. pp. 86-91.
35. Ch. Gu and others. "High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel". *Surface and coatings technology*. Vol. 197. 2005. pp. 61-67.
36. N. Shrestha, D. Hamal, T. Saji. "Composite plating of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in two steps and its anti-wear performance". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 183. 2004. pp. 247-253.
37. J. Li. "Studies of the porosity in electroless Ni deposits on magnesium alloy". *Applied Surface Science*. Vol. 252. 2006. pp. 2839-2846.
38. S. Shibli, B. Jabeera, R. Anupama. "Incorporation of nano zinc oxide for improvement of electroless nickel plating". *Applied Surface Science*. Vol. 253. 2006. pp. 1644-1648.
39. T. Khoperia. "Electroless deposition in nanotechnology and ULSI". *Microelectronic Engineering*. Vol. 69. 2003. pp. 384-390.
40. P. Sampath, P. Kesavan. "Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 56. 1996. pp. 511-52.
41. N. Shrestha, D. Hamal, J. Saji. "Composite plating of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in two steps and its anti-wear performance". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 183. 2004. pp. 247-253.
42. G. Straffelini, D. Colombo, A. Molinari. "Surface durability of electroless Ni-P composite deposits". *Wear*. Vol. 236. 1999. pp. 179-188.
43. D. Singh, R. Ghosh. "Electroless nickel-phosphorus coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201. 2006. pp. 90-101.
44. Z. Liu. "Electroless plating of copper through successive pretreatment with silane and colloidal silver". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 257-258. 2005. pp. 283-28.
45. N. Shrestha, D. Hamal, J. Saji. "Composite plating of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in two steps and its anti-wear performance". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 183. 2004. pp. 247-254.
46. S. Shiue, Ch. Yang, R. Chu, Tsong-Jen. "Effect of the coating thickness and roughness on the mechanical strength and thermally induced stress voids in nickel-coated optical fibers prepared by electroless plating method". *Thin Solid Films*. Vol. 485. 2005. pp. 169-175.
47. H. Ashassi-Sorkhabi, A. Mirmohseni, H. Harrafi, "Evaluation of initial deposition rate of electroless Ni-P layers by QCM method". *Electrochimica Acta*. Vol. 50. 2005. pp. 5526-5532.
48. H. Keping, J. Li. "Stabilization effect of electroless nickel plating by thiourea". *Metal Finishing*. Vol. 95. 1997. pp. 73-75.
49. I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephen. "Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits". *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 99. 2006. pp. 117-126.
50. J. Li, Y. Tian, Z. Huang, X. Zhang. "Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy". *Applied Surface Science*. Vol. 252. 2006. pp. 2839-2846.
51. J. Balaraju, J. Millath, K. Rajam. "Studies on autocatalytic deposition of ternary Ni-W-P alloys using nickel sulphamate bath". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201. 2006. pp. 507-512.
52. A. Grosjean, A. Rezrazi, P. Berçot, "Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into *electroless* nickel deposits". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 130. 2000. pp. 252-256.
53. G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin, H. Wenbin. "Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys". *Materials Letters*. Vol. 59. 2005. pp. 1665-1669.