

ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P-ZrO₂ به روش الکترولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن

حمید خرسند^۱، میثم صادق پور^{۲*}

^۱ استادیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی مواد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

چکیده

روش الکترولس به دلیل قدرت روکش بسیار عالی و قابلیت ایجاد رسوب یکنواخت حتی در سطوح با اشکال پیچیده و لبه دار، در بسیاری از موارد مناسب ترین روش اعمال پوشش می باشد. این پوشش ها را تقریباً بر روی تمام فلزات صنعتی می توان اعمال کرد. جدیدترین پیشرفت در زمینه پوشش الکترولس نیکل-فسفر، رسوب دهی همزمان نانوذرات در طول پوشش دهی و ایجاد پوشش های کامپوزیتی است. پوشش های کامپوزیتی الکترولس نیکل از جمله پوشش هایی هستند که به دلیل خواص خوب خود از جمله مقاومت به سایش و خوردگی، کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف مانند نفت و گاز، اتوموبیل، هوا فضا، صنایع شیمیایی و... دارند. در این مقاله پوشش الکترولس Ni-P و پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P-nanoZrO₂ بر روی نمونه هایی از جنس فولاد St14 اعمال گردید. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDX بررسی شد. مقاومت به سایش پوشش ها با استفاده از روش پین روی دیسک و مقامت به خوردگی پوشش ها با استفاده از روش سالت اسپری، قبل و بعد از عملیات حرارتی بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات ZrO₂ به پوشش الکترولس Ni-P موجب افزایش مقاومت به سایش و خوردگی پوشش می شود و همچنین انجام عملیات حرارتی بر روی پوشش، مقاومت به سایش و خوردگی پوشش را افزایش می دهد.

کلمات کلیدی

الکترولس، نانوذرات، نانوکامپوزیت، خوردگی، Ni-P-nanoZrO₂

نکات برجسته پژوهش

- ایجاد پوشش های الکترولس نانوکامپوزیتی Ni-P-nanoZrO₂ و بررسی پوشش جهت استفاده در صنایع مختلف مانند نفت و گاز.
- بررسی تأثیر نانوذرات ZrO₂ بر مقاومت به سایش و خوردگی پوشش.
- بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر مقاومت به سایش و خوردگی پوشش.

* Meysams1988@yahoo.com

۱- مقدمه

دو روش کلی برای اعمال پوشش‌های نیکل بر روی سطوح فلزی، فرایندهای الکترولس و آبکاری الکتریکی هستند. تکنولوژی الکترولس در سال ۱۹۴۶ ابداع شد. آبکاری الکترولس یک روش رسوب شیمیایی است و در آن هیچ گونه جریان خارجی وجود ندارد و الکترون‌های مورد نیاز توسط واکنش شیمیایی در محلول تأمین می‌شوند [۱]. پوشش‌های الکترولس نیکل به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی نظیر چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه، یکنواختی ضخامت، سختی و مقاومت به سایش بالا جایگاه مهم و وسیعی را در کاربردهای صنعتی به خود اختصاص داده‌اند. رسوب‌های حاصل از الکترولس دارای سختی، مقاومت به سایش و خوردگی بالاتری نسبت به رسوب‌های آبکاری الکتریکی هستند، اما در عوض تردتر هستند [۱]. یکی از مهمترین پوشش‌های ایجاد شده به روش الکترولس، پوشش نیکل-فسفر است. پوشش الکترولس نیکل-فسفر به دلیل ساختار آمورف و سختی بالا، دارای قابلیت ماشین‌کاری خوبی بوده که سبب استفاده گسترده آن در صنایع گوناگون شده است [۳]. پوشش‌های دارای فسفر بالا مقاومت به خوردگی بهتری دارند، اما سختی و مقاومت به سایش آنها کمتر است [۴]. جدیدترین روش در زمینه پوشش الکترولس نیکل-فسفر، رسوب‌دهی همزمان ذرات جامد در طول پوشش‌دهی است. این ذرات جامد می‌توانند ذرات سخت (از قبیل SiC، Al₂O₃، B₄C، ZrO₂ و الماس) و یا روانکارهای خشک (مانند MoS₂ و PTFE) باشند [۵]. از جمله کاربردهای مهم پوشش‌های کامپوزیتی الکترولس نیکل، پوشش دادن ولوهای فشار بالا در صنایع نفت و گاز، سیلندرهای موتور، لوازم اتومبیل، ابزارهای هوا فضا و صنایع دریایی است که باعث افزایش مقاومت به سایش و خوردگی آنها می‌شود [۶].

خواص نهایی پوشش‌های کامپوزیتی وابسته به خواص ذرات است که شامل نوع، شکل و سایز ذرات می‌شود. بیشتر مطالعات انجام شده روی این پوشش‌ها با کاربرد ذرات میکروسایز همراه بوده است. با این وجود به دلیل خواص مغناطیسی، نوری و مکانیکی منحصر به فرد ذرات نانوسایز کاربرد این ذرات در پوشش‌های کامپوزیتی به تازگی مورد توجه قرار گرفته است [۷]. در مورد پوشش‌های کامپوزیتی نیکل-فسفر و اثر ذرات افزوده شده بر مقاومت به خوردگی و سایش پوشش، در سال‌های اخیر تحقیقاتی صورت گرفته است. با این وجود هنوز نمی‌توان در مورد مقاومت به خوردگی کلیه پوشش‌های کامپوزیتی و مقایسه آنها با پوشش نیکل-فسفر به طور قطعی نظر داد. نوکویچ^۱ و همکارانش ملاحظه کردند که پوشش Ni-P-TiO₂ نسبت به پوشش Ni-P ساده مقاومت به خوردگی کمتری دارد [۸]. اله کرم و همکارانش ملاحظه کردند که افزودن نانوذرات SiC به حمام آبکاری، مقاومت به خوردگی پوشش نیکل-فسفر را افزایش می‌دهد [۹]. ذرات اکسید زیرکونیوم به دلیل سختی و نقطه ذوب بالا می‌تواند سختی و خواص تریبولوژیکی پوشش را بهبود بخشد [۱۰]. همچنین تحقیقات دانشمندان نشان داده است که انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، باعث نانوکریستاله شدن و ایجاد فازهای سخت در پوشش‌های الکترولس نیکل می‌شود. این امر سختی و مقاومت به سایش پوشش را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۱۱ و ۱۲]. به همین منظور، هدف از تحقیق حاضر بررسی تأثیر افزودن نانوذرات اکسید زیرکونیوم به پوشش الکترولس نیکل-فسفر و تأثیر عملیات حرارتی بر خواص آن است.

۲- مواد و روش تحقیق

جهت انجام این پروژه، زیر لایه‌های مورد استفاده از جنس فولاد St14 با ابعاد ۳×۴ سانتیمتر برای بررسی مقاومت به خوردگی و با ابعاد ۴×۵ سانتیمتر برای بررسی مقاومت به سایش تهیه شدند. قطعات فولادی تا سمباده ۱۰۰۰ پولیش شدند و در نهایت تحت عملیات آماده‌سازی با محلول چربی‌گیری به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۰-۷۰ درجه سانتیگراد، شستشوی

¹ - Novakovic

نمونه‌ها با آب مقطر، اسید شویی با اسیدسولفوریک ۱۰٪ وزنی به مدت ۳۰ ثانیه و شستشوی مجدد نمونه‌ها با آب مقطر جهت پوشش‌دهی الکترولس نیکل (Ni-P)، قرار گرفتند. ترکیب حمام پوشش‌دهی در جدول ۱ آورده شده است. جهت بررسی تأثیر افزایش نانوذرات زیرکونیا، پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-nanoZrO₂ با افزودن غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ گرم بر لیتر نانوذره‌ی ZrO₂ به حمام پوشش‌دهی اعمال شدند. دمای پوشش‌دهی در محدوده ۸۵-۸۰ درجه سانتیگراد و pH محلول در محدوده‌ی ۶/۵-۷ بوده است. از نانوذرات ZrO₂ با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر برای ایجاد پوشش کامپوزیتی استفاده شد. حجم حمام مورد استفاده ۲۵۰ میلی لیتر بوده و از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm برای چرخش محلول استفاده شد. مدت زمان اعمال پوشش برای پوشش Ni-P، ۱ ساعت و ۴۵ دقیقه و برای پوشش‌های Ni-P-nanoZrO₂، ۲ ساعت و ۱۵ دقیقه (۳۰ دقیقه‌ی ابتدایی فقط پوشش Ni-P اعمال شد) تعیین شد. پس از اتمام مدت زمان پوشش‌دهی، نمونه‌ها از محلول پوشش‌دهی خارج و با آب مقطر شسته شدند. آزمایش‌های متالوگرافی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ مدل VegaII Tescan مجهز به آنالیز EDX انجام شد. برای انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه‌ها از کوره‌ی تیوبی مجهز به سیستم خلاء که با سیستم گرمایشی لامپهای مادون کار می‌کند استفاده شد. نمونه‌ها به مدت ۱h و در دمای ۴۰۰ °C تحت شرایط خلاء عملیات حرارتی شدند. جهت تعیین مقاومت به سایش پوشش‌ها، آزمون سایش پین روی دیسک^۳ تحت شرایط رطوبت ۵۰٪ و دمای ۲۳°C بر روی نمونه‌ها اعمال شد. جنس پین مورد استفاده از فولاد سخت شده با سختی ۵۰HRC، نیروی اعمالی ۵N و سرعت حرکت پین بر روی دیسک ۰/۱ m/s بوده است. به منظور تعیین مقاومت به خوردگی پوشش‌ها آزمون سالت اسپری^۴ بر روی نمونه‌ها انجام شد. آزمایش سالت اسپری در محلول استاندارد ۵٪ NaCl، در دمای ۳۴±۱°C و با pH در محدوده‌ی ۶/۵-۷/۲ انجام شد. آزمون سالت اسپری تا شروع خوردگی خوردگی شده‌ی نمونه‌ها بر روی آن‌ها اعمال شد.

جدول ۱: ترکیب حمام الکترولس نیکل

ترکیب	Ni-P(g/l)	Ni-P-ZrO ₂ (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	۵۰	۵۰
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	۲۵	۲۵
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	۶۰	۶۰
CH ₃ COONH ₄	۴۰	۴۰
Nano ZrO ₂	-	۵ و ۳،۱

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار و مورفولوژی پوشش:

شکل ۱ (الف، ب، ج و د) تصاویر SEM سطح پوشش‌های الکترولس اعمالی بر روی نمونه‌های Ni-P و Ni-P-ZrO₂ را نشان می‌دهد. نانوذرات کامپوزیتی در پوشش و همچنین تغییرات مورفولوژی سطح پوشش‌ها در اثر حضور غلظت‌های مختلف نانوذرات کامپوزیتی در حمام الکترولس در این تصاویر به وضوح دیده می‌شود. شکل‌های ۱-الف، ۱-ب، ۱-ج و ۱-د به ترتیب مربوط به پوشش‌های Ni-P، Ni-P-1g/l ZrO₂، Ni-P-3g/l ZrO₂ و Ni-P-5g/l ZrO₂ می‌باشند. ملاحظه می‌شود که پوشش

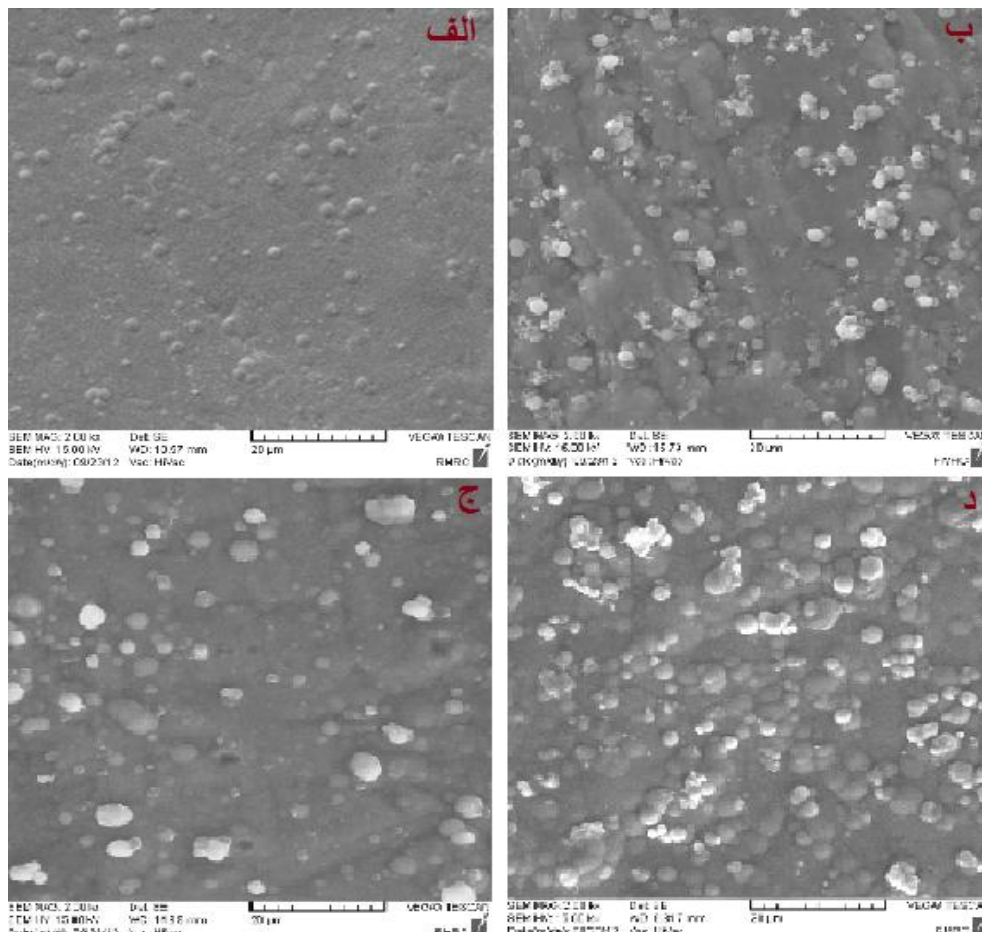
^۲ - SEM

^۳ - Pin on disk

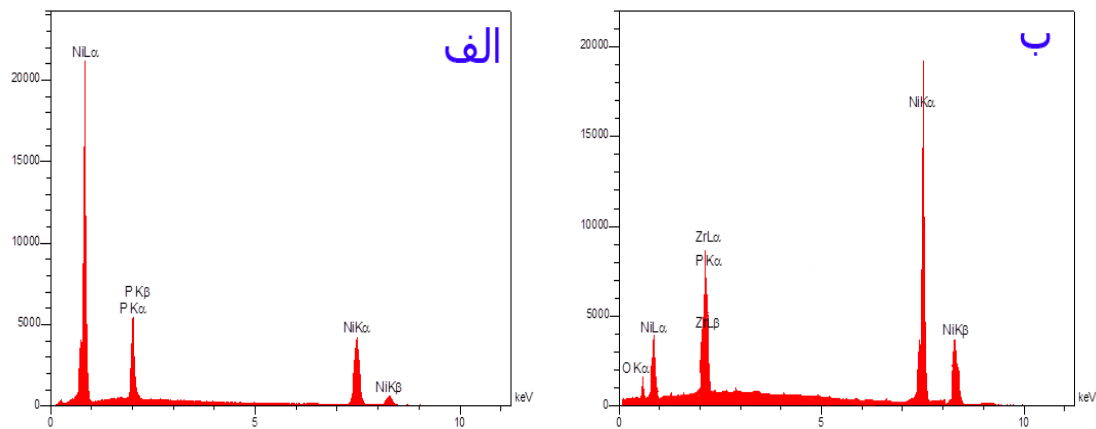
^۴ - Salt spray

الکترولس نیکل دارای سطحی صاف است، در حالی که با ورود ذرات ZrO₂ به پوشش، سطوح تا حدودی ناصاف می‌شوند. از مقایسه شکل‌های ۱-ب، ۱-ج و ۱-د مشاهده می‌شود که در پوشش حاوی یک گرم بر لیتر نانو ذره‌ی زیرکونیا، نانو ذرات توزیع نسبتاً خوبی در پوشش دارند به طوری که با افزایش غلظت نانو ذرات زیرکونیا در حمام آبکاری، نانو ذرات تمایل به آگلومره شدن در پوشش دارند.

ترکیب پوشش‌های حاصل از فرایند الکترولس توسط آنالیز EDX تعیین گردید. نتایج این آنالیز در شکل ۲ و جدول ۲ آورده شده است. مطابق با جدول ۲، درصد وزنی فسفر در پوشش نیکل-فسفر حدود ۱۱/۵ درصد است. حضور نانوذرات در پوشش‌های کامپوزیتی تأثیر چندانی بر ترکیب پوشش نداشته و درصد فسفر در پوشش‌ها را بطور جزئی کاهش می‌دهد. اصولاً حمام پوشش‌های الکترولس باید عاری از هرگونه ناخالصی و ذرات ثانویه باشد و افزودن نانو ذرات به عنوان فاز ثانویه منجر به تجزیه‌ی حمام می‌شود چون نانو ذرات خود، به مکان‌هایی برای نشستن پوشش تبدیل می‌شوند [۱۳].



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-1g/l nanoZrO₂، (ج) Ni-P-3g/l nanoZrO₂ و (د) Ni-P-5g/l nanoZrO₂



شکل ۲: آنالیز EDS پوشش (الف) Ni-P ، (ب) Ni-P- 1g/l ZrO₂

میزان پایین درصد وزنی نانو ذرات زیرکونیا در پوشش را می‌توان به دلیل نانو و ریز بودن ذرات که موجب دور شدن ذرات از سطح الکتروود، مدت زمان کم برخورد ذرات، مدت زمان کم قرار گرفتن ذرات در سطح نمونه و همچنین آگلومره شدن نانو ذرات در حمام پوشش‌دهی دانست [۱۳].

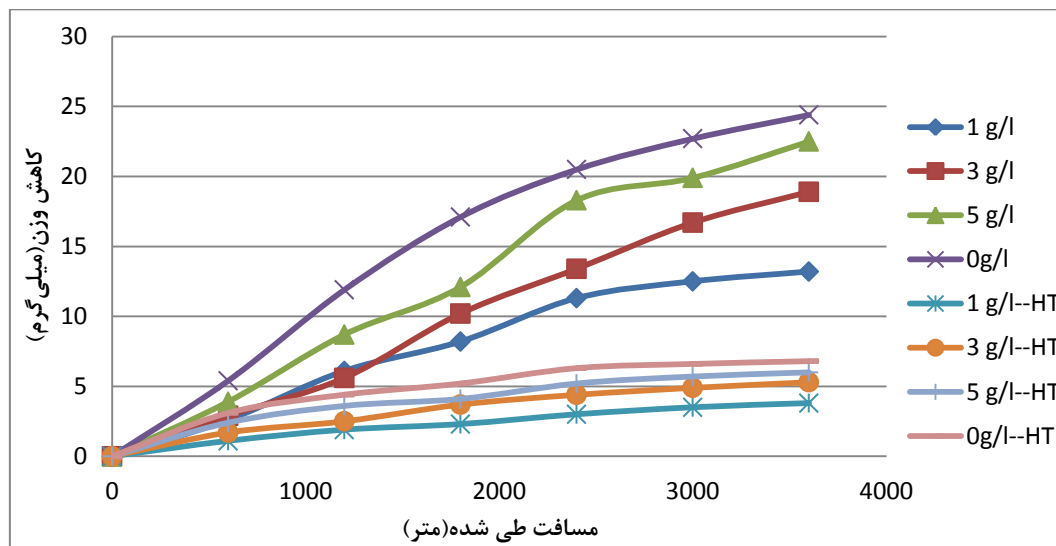
جدول ۲: تأثیر حضور نانوذرات زیرکونیا بر مقادیر نیکل و فسفر موجود در پوشش

ZrO ₂ (% wt)	P(% wt)	Ni(% wt)	نوع پوشش
-	۱۱/۶۳	۸۸/۳۷	Ni-P
۳/۹۱	۱۰/۹۳	۸۵/۱۶	Ni-P-1g/l nanoZrO ₂

۳-۲- مقاومت به سایش

آزمایش‌های سایش بر روی پوشش نیکل-فسفر و پوشش‌های نیکل-فسفر حاوی مقادیر مختلف نانو زیرکونیا قبل و بعد از عملیات حرارتی انجام گردید. در شکل ۳ تغییرات کاهش وزن نمونه‌های پوشش داده شده در مسافت‌های سایش مختلف قبل و بعد از عملیات حرارتی (HT) نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۳ ملاحظه می‌شود مقدار کاهش وزن در پوشش نیکل-فسفر ساده در مسافت‌های سایش مختلف بسیار زیاد است و این مقدار با افزایش زمان سایش، افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار نشان داده شده در شکل ۳، مشاهده می‌گردد که در تمامی نمونه‌های موجود، با شروع سایش بدلیل سطوح درگیر پین و دیسک و عدم تماس کامل سطح با پین، سایش ابتدایی بیشتر بوده و شیب نمودارها در ابتدای آزمایش نسبت به نقاط دیگر بیشتر است. در اثر افزودن نانو ذرات زیرکونیا به پوشش و تهیه پوشش‌های نانو کامپوزیتی، مقادیر کاهش وزن نسبت به پوشش‌های نیکل-فسفر ساده در مسافت سایش مورد نظر کمتر شده است. این کاهش سایش را می‌توان به دلیل تنش‌های نانو ذرات زیرکونیا به پوشش وارد می‌کنند و همچنین توزیع استحکام و انتقال بار نانوذرات زیرکونیا که ممکن است حرکت نابجایی‌ها را به تأخیر بی‌اندازد و در نتیجه مانع تغییر شکل پلاستیک شود، دانست. از این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که حضور نانو ذرات ZrO₂ در پوشش، مقاومت به سایش پوشش را افزایش می‌دهند. از طرفی مشاهده می‌گردد که نمونه‌ی نیکل-فسفر-حاوی یک گرم بر لیتر نانوزیرکونیا کمترین مقدار کاهش وزن را در

یک مسافت سایش مشخص نسبت به سایر پوشش‌ها دارد که این موضوع را می‌توان به توزیع بهتر نانو ذرات در پوشش تهیه شده از حمام حاوی یک گرم بر لیتر نانو زیرکونیا نسبت به پوشش‌های تهیه شده از حمام‌های حاوی ۳ و ۵ گرم بر لیتر نانو زیرکونیا نسبت داد. در پوشش‌های حاوی ۳ و ۵ گرم بر لیتر نانو ذره، آگلومره شدن بیشتر ذرات در پوشش نسبت به پوشش حاوی یک گرم بر لیتر نانو ذرات باعث عدم توزیع مناسب ذرات شده است.



شکل ۳: مقایسه‌ی مقادیر کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و Ni-P-ZrO₂ حاوی مقادیر مختلف نانو ذره‌ی زیرکونیا بر حسب مسافت طی شده قبل و بعد از عملیات حرارتی.

با مقایسه‌ی منحنی‌های مربوط نمونه‌های عملیات حرارتی شده (HT) و نمونه‌های عملیات حرارتی نشده در شکل ۳، ملاحظه می‌شود که مقدار کاهش وزن در پوشش‌های عملیات حرارتی شده نسبت به پوشش‌های بدون عملیات حرارتی در مسافت‌های سایش یکسان بسیار کمتر است. این افزایش در مقاومت به سایش را می‌توان بدلیل تشکیل فازهای Ni₃P و همگن شدن پوشش پس از عملیات حرارتی دانست.

میزان کاهش وزن در مسافت ۳۶۰۰ متر برای پوشش Ni-P-1g/ZrO₂ بدون عملیات حرارتی مقدار ۱۳/۲ میلی‌گرم و برای پوشش Ni-P-1g/l ZrO₂ عملیات حرارتی شده، ۳/۸ میلی‌گرم است که نشان دهنده‌ی کاهش تقریباً ۷۰ درصدی در نرخ سایش پوشش بعد از عملیات حرارتی می‌باشد.

۳-۳- مقاومت به خوردگی

در زمینه‌ی علت مقاومت به خوردگی متفاوت پوشش‌های نیکل-فسفر با مقادیر مختلف فسفر، تحقیقات زیادی انجام شده است. میمانی و مایانا [۱۴] اظهار داشته‌اند که رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس Ni-P تابع سه عامل است: میزان آمورف بودن،

وجود تنش‌های داخلی و درصد فسفر. مجموع این سه عامل یا هر یک از آنها می‌تواند سبب ایجاد رفتار خوردگی متفاوت شود. بای و همکارانش [۱۵] مطرح کرده‌اند که میزان فسفر در پوشش الکترولس Ni-P یک اثر مثبت روی کاهش نرخ خوردگی و مثبت‌تر کردن پتانسیل خوردگی در محیط نمکی دارد.

نتایج آزمایش سالت اسپری پوشش‌های الکترولس Ni-P و Ni-P-ZrO₂ و همچنین زیرلایه قبل و بعد از عملیات حرارتی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج مشخص می‌شود که اعمال پوشش الکترولس Ni-P، مقاومت به خوردگی زیرلایه را به میزان زیاد افزایش داده است. همچنین افزودن نانوذرات زیرکونیا به پوشش باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش Ni-P ساده می‌شود. علت این امر کاهش منطقه فلزی مؤثر، در حضور ذرات افزوده شده به پوشش کامپوزیتی می‌باشد که منجر به کاهش منطقه مستعد به خوردگی می‌شود. پوشش تهیه شده از حمام حاوی یک گرم بر لیتر نانو زیرکونیا بالاترین مقاومت در برابر خوردگی را در مقایسه با سایر پوشش‌ها دارد که می‌توان گفت این امر به دلیل توزیع بهتر نانوذرات در پوشش حاوی ۱g/l نسبت به سایر پوشش‌ها است. در پوشش حاوی ۵g/l نانوذرات، علاوه بر اینکه آگلومره شدن ذرات نسبت به پوشش حاوی ۳g/l نانوذرات بیشتر است، مقاومت به خوردگی نیز کمی بیشتر است که این موضوع می‌تواند بدلیل حضور بیشتر نانوذرات در پوشش حاوی ۵g/l نسبت به پوشش حاوی ۳g/l نانوذرات باشد.

جدول ۳: نتایج آزمایش خوردگی سالت اسپری قبل و بعد از عملیات حرارتی

نمونه	بدون پوشش	Ni-P	Ni-P-1g/l nanoZrO ₂	Ni-P-5g/l nanoZrO ₂	Ni-P-3g/l nanoZrO ₂
زمان سپری شده تا شروع خوردگی قبل از عملیات حرارتی	۴۸ hr	۱۰۰ hr	۲۰۰ hr	۱۲۰ hr	۱۴۰ hr
زمان سپری شده تا شروع خوردگی بعد از عملیات حرارتی	۴۸ hr	۱۶۰ hr	۳۴۰ hr	۲۴۰ hr	۲۵۰ hr

از مقایسه‌ی نتایج آزمایش خوردگی قبل و بعد از عملیات حرارتی ملاحظه می‌شود که انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌ها می‌شود. علت این امر مربوط به آزاد شدن تنش‌های داخلی و فشرده شده‌ی پوشش می‌باشد. با وجود اینکه در اثر عملیات حرارتی فازهای کریستالی Ni_xP_y رسوب می‌کنند، رشد دانه‌ها و در نتیجه کاهش بیشتر مرزدانه‌ها می‌تواند دلیلی بر افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بعد از عملیات حرارتی باشد.

۴- نتیجه‌گیری

- نتایج آنالیز EDX حضور نانو ذرات زیرکونیا را در پوشش اثبات می‌کند.
- افزودن نانو ذرات به پوشش باعث تغییر در مورفولوژی سطحی پوشش‌های نیکل-فسفر شده است، بطوریکه نانو ذرات آگلومره شده در سطح پوشش قابل تشخیص هستند.
- حضور نانو ذرات زیرکونیا در پوشش، مقاومت به سایش پوشش را افزایش می‌دهد.
- انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه‌ها، مقاومت به سایش پوشش‌ها را بهبود می‌بخشد.

مراجع

- (¹) محمد قرانى، پوشش دادن فلزات، جلد دوم، مؤسسه انتشارات علمى دانشگاه صنعتى شريف، ۱۳۸۵
- 2) R. C. Agarvala and V. Agarvala, "Electroless alloy/composite coatings:A review", Sadhana Vol. 28, Parts 3 & 4, pp. 475-493, 2003.
 - 3) Peeters P., Hoorn G.V.D., Daenen T., Kurowski A. and Staikov G., "Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics", Electrochimica Acta, Vol. 47, pp. 161-169, 2001.
 - 4) Taheri R., Oguocha I.N.A. and Yannacopoulos S., "The tribological characteristics of electroless NiP coatings", Wear, Vol. 249, pp. 389-396, 2001.
 - 5) Apachitei I., Duszczuk J., Katgerman L. and Overkamp P.J.B., "Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating", Scripta Materialia, Vol. 38, pp. 1347-1353, 1998.
 - 6) Lua, S., Kwona, Y., "Microstructure and bonding strength of WC reinforced Ni-base alloy brazed composite coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 153, 40-48, 2002.
 - 7) Sarret M., Müller C. and Amell A., "Electroless NiP micro and nanocomposite coatings", Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 389-395, 2006.
 - 8) J. Novakovic, P. Vassiliou, "Vacuum thermal treated electroless NiP-TiO₂ composite coatings", Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 2499-2503., 2009.
 - 9) f.bigdeli,s.r.allahkaram"corrosion behavior of ni-p-sic nano-composite coating", int.j.mod.phys., B22,pp3031-3036., 2008.
 - 10) Yongjian Y., Weiwei C., Chungen Z., Huibin X., Wei G., "Fabrication and characterization of electroless Ni-P-ZrO₂ nano-composite coatings", Appl Nanosci., Vol.1, pp. 19-26, 2011
 - 11) P.-A. Gay., J.M. Limat., P.-A. Steinmann., J. Pagetti., "Characterisation and mechanical properties of electroless NiP-ZrO₂ coatings", Surface & Coatings Technology, Vol 202., pp. 1167-1171., 2007.
 - 12) D. Baudrand, "ASM Metals Handbook", Surface engineering, Vol. 5, pp. 401- 460., 1992
 - 13) J. N. Balaraju, K. S. Rajam, "Electroless Deposition and Characterization of High Phosphorus Ni-PSi₃N₄ Composite Coatings", International Journal of Electrochemical Society, Vol. 2, pp. 747 - 761, 2007.
 - 14) Mimani T. and Mayanna S.M., "The effect of microstructure on the corrosion behaviour of electroless Ni-P alloys in acidic media", Surface & Coatings Technology, Vol. 79, pp. 246-251, 1996.
 - 15) Bai A., Chuang P.Y. and Chang Hu C., "The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media", Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, pp. 93-100, 2003.