

ترسیب الکترولس پوشش‌های Ni-Cu-B و بررسی رفتار خوردگی آنها

ساره رحمانی^{۱*}، سید ابوالفضل سید سجادی^۲

۱ کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲ استاد، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: s.rahmani868@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۵

چکیده

آبکاری الکترولس به عنوان یک تکنیک مناسب به منظور حفاظت از فلزات استفاده می‌شود. پوشش‌های الکترولس خواص شیمی فیزیکی و مکانیکی ویژه‌ای (یکنواختی، مقاومت به خوردگی عالی، سختی بالا و غیره) دارند که موجب شده به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گیرند. پوشش الکترولس Ni-B با توجه به مزایای بسیارش، یک تکنولوژی جدید برای استفاده در صنایع مهندسی است. به منظور بهبود خواص این پوشش، افزودن عنصر سوم گسترش یافته است. مس به عنوان عنصری مؤثر در ویژگی‌های پوشش، انتخاب شده است. در این تحقیق پوشش الکترولس نیکل-مس-بور بر زیرپایه فولادی مطالعه شد و تأثیر مس بر روی خواص پوشش مورد بررسی قرار گرفت. ترسیب‌های آلیاژی از لحاظ ساختار، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی، میکروسختی و مقاومت به خوردگی شناسایی شدند و با ترسیب‌های Ni-B با استفاده از تکنیک-های XRD، SEM، EDS و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مقایسه شدند. الگوی XRD پوشش Ni-Cu-B آمورف بود. افزایش غلظت کلراید مس در حمام آبکاری منجر به افزایش مقدار مس در پوشش‌ها شده که در نهایت پوشش با مقدار بیشینه مس، بهترین مقاومت به خوردگی را داشت.

کلیدواژه: الکترولس؛ مورفولوژی؛ میکروسختی؛ مقاومت به خوردگی

Electroless Deposition of Ni-Cu-B Coatings and Investigation of Their Corrosion Behavior

S. Rahmani^{1*}, S. A. Seyedsadjadi²

1. MS Student, Faculty of chemistry, Iran University of science & Technology, Tehran, Iran

2. Professor, Faculty of chemistry, Iran University of science & Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: s.rahmani868@gmail.com

Submission: 2015, 12, 09 Acceptance: 2019, 03, 16

Abstract

Electroless plating has been used as a Suitable technique to protection of the metals. Electroless coatings have exclusive physicochemical and mechanical properties (Uniformity, Excellent corrosion resistance, High hardness and etc) that they are being used increasingly. Electroless Ni-B coating is a new technology for use in engineering industries due to its many Privileges. For improvement of this coating, addition of a third element is being developed. The copper as an effective element the coating characteristics have selected. In this study applying the electroless Ni-Cu-B alloy deposit on steel substrate was considered and Influence of the copper on coating properties was investigated. Alloy deposits were characterized for their structure, morphology, chemical composition, micro-hardness and corrosion resistance and compared with Ni-B deposits using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) equipped with Energy dispersive analysis of X-ray, potentiodynamic polarization techniques. X-ray diffraction (XRD) pattern of Ni-Cu-B coatings was amorphous. Increasing CuCl₂ in plating bath resulted in increasing of copper content in the coatings and coating with maximum copper content had the best corrosion resistance.

Keywords: Electroless; Morphology; Micro-Hardness; Corrosion Resistance

۱- مقدمه

پوشش کاری الکتروکاتالیزور یک فرآیند احیای شیمیایی است به طوری که یون فلزی موجود در محلول آبی حاوی عامل احیایی، به صورت خود کاتالیزوری احیا می شود و بدون جریان برق، فلز ترسیب می شود. به محض ترسیب و نشستن اولین لایه فلز نیکل، این لایه به عنوان کاتالیزور فرآیند عمل می کند، در نتیجه معمولاً یک رابطه خطی بین ضخامت پوشش و زمان وجود خواهد داشت. به این ترتیب تا زمانی که سطح پوشش در تماس با محلول آبدکاری باشد یا این که محلول از یون فلزی تهی نشده باشد، واکنش احیاء ادامه پیدا می کند. از آن جایی که اعمال پوشش بدون استفاده از جریان برق انجام می شود، تمام بخش های سطح پایه که به طور مساوی و مشابه در حمام غوطه ور شده باشند، از امکان مساوی جهت رسوب نشانی یون ها برخوردارند [۱-۲]. اخیراً توجه زیادی به فرآیندهای ترسیب فلز با استفاده از محلول های آبی معطوف شده است. ترسیب فلز با استفاده از محلول های آبی به دو دسته ترسیب الکتریکی و الکتروکاتالیزور تقسیم می شود [۳]. پوشش کاری الکتروکاتالیزور در سال ۱۹۴۶ توسط ریدل و برنر ابداع شد [۴]. پوشش های الکتروکاتالیزور خواص مکانیکی و فیزیکی شیمیایی ویژه ای دارند که موجب شده است به طور گسترده مورد استفاده قرار گیرند. برخی از این خواص عبارتند از: یکنواختی، مقاومت به خوردگی عالی، مقاومت سایشی و خراشی بالا، سختی بالا، ساختار آمورف یا میکروکریستالی، ضریب اصطکاک پایین [۵]. دو نوع اصلی ترسیب الکتروکاتالیزور نیکل، به صورت Ni-B و Ni-P است که با توجه به نوع عامل احیا کننده ای که در حمام مورد استفاده قرار می گیرد، شناسایی می شوند. پوشش های Ni-B نسبت به پوشش های Ni-P خواص مکانیکی بهتری را نشان دادند [۶]. پوشش الکتروکاتالیزور Ni-B را می توان بر روی زیرپایه های مختلفی از جمله فولاد کربنی، فولاد زنگ نزن، چدن، Al و آلیاژهای آن، شیشه، پلاستیک و ... ایجاد نمود و خواصی همچون سختی و مقاومت سایشی بالا، قابلیت لحیم کاری و هدایت الکتریکی بسیار مناسب را به دست آورد. به همین دلیل امروزه از این پوشش در صنایع اتومبیل سازی، هواپیما سازی، هوا فضا، نظامی، الکترونیک، غذایی، دارویی، خطوط آهن و راه آهن، معدن و

معدنکاری، چوب و کاغذ مورد استفاده قرار می گیرد [۷-۹]. مزیت اصلی پوشش های الکتروکاتالیزور Ni-B سختی بالای آنهاست به طوری که سختی این پوشش ها بیشتر از سختی پوشش های Ni-P است [۱۰-۱۱]. آلیاژ کردن Cu، Mo، W و Ni-P در پوشش های Ni-B و Ni-P موجب بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش ها و کاهش مقادیر بور و فسفر در پوشش می گردد [۱۲]. انتخاب مس می تواند بر اساس این واقعیت باشد که ۱- مس یا یون مس می تواند به عنوان پایدار کننده عمل کند ۲- الکتروکاتالیزور نیکل ترسیب شده با مس نسبت به الکتروکاتالیزور نیکل، دارای خواص بهتری هستند [۱۳]. هم رسوبی مس در ماتریس Ni-P تأثیر ژرفی بر روی مقاومت خوردگی دارد. در حضور مقدار کمی مس خواصی چون یکنواختی، درخشندگی، قابلیت چکش خواری و مقاوت به خوردگی پوشش به طور فوق العاده ای افزایش می یابد. چندین پوشش سه تایی آلیاژی نیکل همچون Ni-Cu-P، Ni-Mo-P، Ni-Cr-P و Ni-Co-P تهیه و به عنوان پوشش های محافظ خوردگی گزارش شدند [۱۴]. ویژگی های ترسیب الکتروکاتالیزور Ni-B-W مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که این پوشش در مقایسه با پوشش Ni-B سختی و مقاومت به خوردگی بیشتر و زبری سطح کمتری دارد [۱۵]. در مطالعه ای دیگر اثر افزودن Mo به عنوان عنصر سوم در الکتروکاتالیزور Ni-B مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاکی از آن است که افزودن Mo پایداری و مقاومت به سایش پوشش را بهبود می بخشد [۱۶]. از بررسی مراجع و مقالات متعدد چنین بر می آید که در مورد پوشش های الکتروکاتالیزور کامپوزیتی Ni-Cu-B مطالعه ای انجام نشده است. هدف این کار اعمال پوشش Ni-Cu-B بر روی فولاد به روش الکتروکاتالیزور بررسی خواص خوردگی پوشش های کامپوزیتی اعمال شده با غلظت های مختلف کلراید نیکل در محلول ۳/۵٪ NaCl و وزنی می باشد.

۲- مواد و روش آزمایش

در این تحقیق زیرپایه از جنس فولاد ۳۷ St، با ابعاد ۲/۵ mm × ۲/۵ cm × ۲/۵ mm مورد استفاده قرار گرفت. آماده سازی نمونه های فولادی به ترتیب زیر انجام شد:

شد. جهت مقایسه خواص خوردگی، پوشش الکترولس Ni-B نیز اعمال شد که اجزای حمام آن در جدول ۱ آورده شده است. آزمایش‌های متالوگرافی جهت بررسی ریزساختار، مورفولوژی و تعیین ترکیب پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، مدل MV2300CAMSCAN) مجهز به آنالیز EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) و اسکن خطی انجام شد. جهت تعیین درصد وزنی عنصر بور از آنالیز ICP (Inductively coupled plasma) استفاده شد. بررسی ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل Philips X'Pert Pro) در بازه زاویه‌ای ۱۲۰-۲۰ درجه انجام گرفت. سختی نمونه‌ها به کمک دستگاه میکروسختی ویکرز (مدل AMSLER D-6700) تعیین شد. نیروی وارده معادل ۱۰۰ g و به مدت ۱۵ s اعمال گردید. آزمایش سختی سنجی برای هر نمونه ۵ بار انجام شد و میانگین اعداد به عنوان نتیجه ثبت گردید. آزمایش‌های خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل A ۲۷۳، در یک محلول ۳/۵٪ NaCl وزنی و با سطح تماس ۱cm×۱cm انجام شد. به منظور تعیین جریان و پتانسیل خوردگی از روش پلاریزاسیون استفاده گردید. سرعت آزمایش‌های پلاریزاسیون ۱ mV/s و دامنه‌ی آن‌ها بین ۴۰۰ mV تا ۴۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در نظر گرفته شد و از الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کمکی پلاتین استفاده گردید.

- ۱- صاف کردن سطوح نمونه‌ها با سنگ مغناطیسی
 - ۲- سمباده‌زنی نمونه‌ها تا شماره ۱۰۰۰
 - ۳- تمیزکاری التراسونیک نمونه‌ها با استون به مدت ۶ دقیقه
 - ۴- شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر در دمای اطاق به مدت ۲ دقیقه
 - ۵- قلیایی شویی نمونه‌ها در محلول حاوی ۲۰ g/L سدیم هیدروکسید، ۲۶ g/L سدیم فسفات، ۲۰ g/L سدیم کربنات و ۲۰ g/L سدیم سیلیکات در دمای ۶۵-۷۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۸ دقیقه
 - ۶- اسیدشویی نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک ۱۰ درصد وزنی به مدت ۳۰ ثانیه
 - ۷- شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر در دمای اطاق به مدت ۲ دقیقه
 - ۸- اسیدشویی نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی به مدت ۳۰ ثانیه
 - ۹- شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر در دمای اطاق به مدت ۲ دقیقه
 - ۱۰- شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر در دمای اطاق
 - ۱۱- پوشش‌دهی
- ترکیب شیمیایی حمام و شرایط آبکاری مطابق با جدول ۱ است. در این حمام کلراید نیکل و مس به ترتیب به عنوان منبع نیکل و مس، اتیلن دی آمین و پتاسیم سدیم تارتارات نقش کمپلکس کننده و سدیم بوروهیدراید به عنوان احیا کننده استفاده

جدول ۱- حمام الکترولس Ni-B و Ni-Cu-B

غلظت (حمام Ni-Cu-B)	غلظت (حمام Ni-B)	ماده
۰/۱ mol/L	۰/۰۸ mol/L	نیکل کلراید شش آبه
۰/۱ mol/L	۰/۹ mol/L	اتیلن دی آمین
۰/۰۶ mol/L	—	پتاسیم سدیم تارتارات چهار آبه
۱/۵ mol/L	۱ mol/L	سدیم هیدروکسید
۱۸/۵ mmol/L	۱۲ mmol/L	سدیم بوروهیدرید
۰-۴ mmol/L	—	مس کلراید دو آبه
۹۵ ± ۱ °C	۹۵ ± ۱ °C	دما
۱۲-۱۴	۱۲-۱۴	pH
۲ ساعت	۲ ساعت	زمان
۲۰۰ revs/min	۲۰۰ revs/min	دور همزن

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی و درصد اجزای پوشش‌ها

شکل ۱ نمودار تغییرات درصد وزن عناصر نیکل، مس و بور را بر حسب تغییرات غلظت کلراید مس در حمام پوشش‌دهی نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت کلراید مس در حمام پوشش‌دهی، درصد وزنی نیکل کاهش چشمگیری یافته و درصد وزنی عنصر مس افزایش می‌یابد، اما میزان بور در پوشش تغییر زیادی نمی‌کند. به‌طور مشابه در پوشش Ni-Cu-P مشاهده شد که با افزایش غلظت کلراید مس در حمام، میزان درصد وزنی مس افزایش یافت [۱۷].

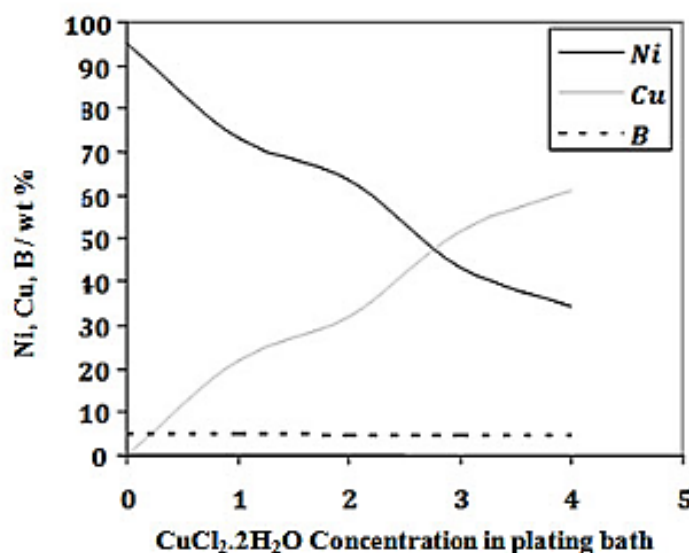
شکل ۲ (الف تا د) تصویر مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-Cu-B را در غلظت‌های مختلف بر روی زیر پایه فولاد نشان می‌دهند. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود ویژگی این پوشش‌ها داشتن ساختاری شبیه به گل کلم است و با افزایش غلظت کلراید مس اندازه ساختارهای گل کلمی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت کلراید مس، به‌علت هم‌رسوبی مس داخل زمینه Ni-B، پوشش Ni-Cu-B فشرده‌تر می‌گردد. شکل ۲ (ذ) میکروگراف پوشش Ni-B را

نشان می‌دهد، همان‌طور که مشهود است ترسیب این پوشش به صورت یکنواخت می‌باشد.

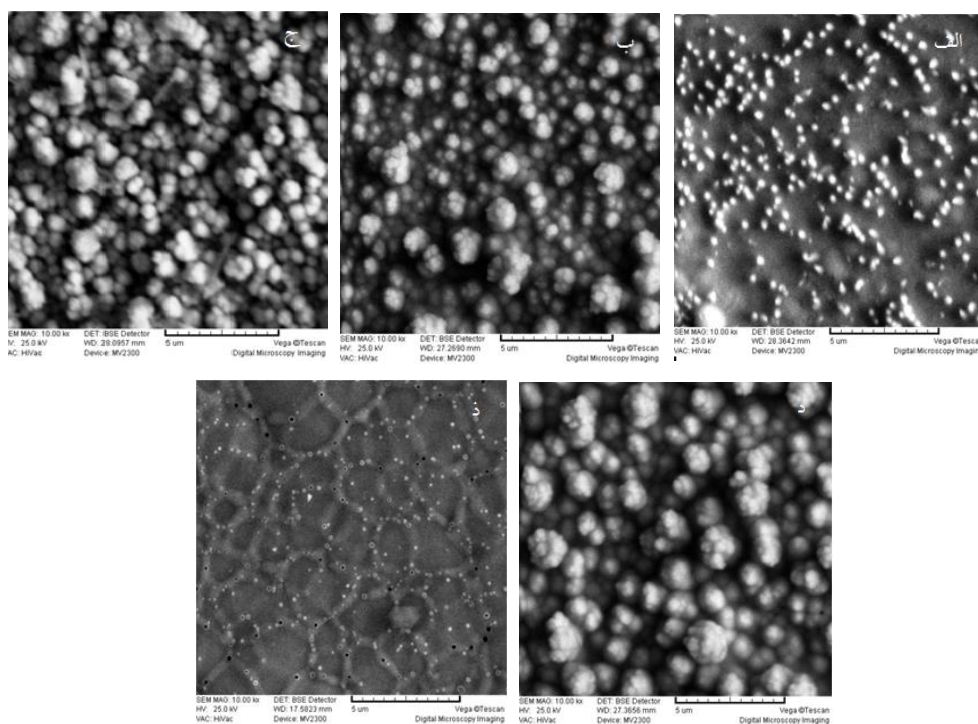
شکل ۳، الگوی XRD زیرپایه فولادی و پوشش‌های Ni-Cu-B و Ni-B اعمال شده بر روی زیرپایه فولادی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشهود است، پوشش‌های Ni-B و Ni-Cu-B آمورف می‌باشند و الگوی XRD این پوشش‌ها به صورت یک پیک یکنواخت و پهن ظاهر می‌شود- [۱۸-۱۹]. دلیل آمورف بودن این پوشش‌ها عدم نظم در آرایش اتم‌های پوشش است. با توجه به معادله شرر (۱) و جدول ۲، با در نظر گرفتن مقادیر اندازه دانه‌ی محاسبه شده با استفاده از معادله شرر می‌توان گفت که پوشش Ni-B علاوه بر آمورف بودن دارای نانوکریستالیت‌هایی با اندازه‌ی در حدود ۱/۶۱ nm می‌باشد.

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{D \cos\theta} \quad (1)$$

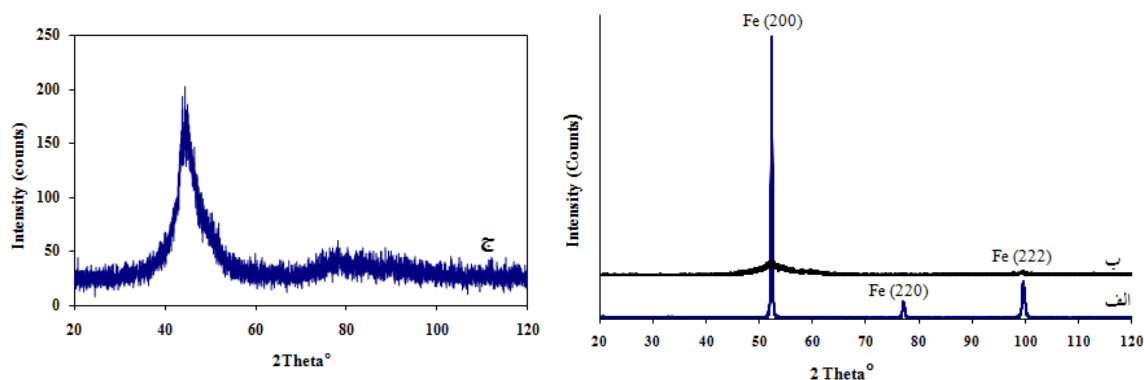
در این رابطه β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، λ طول موج پرتوی ایکس، D اندازه دانه و θ زاویه انعکاس پیک است [۲۰].



شکل ۱- نمودار تغییرات درصد وزنی عناصر Ni, Cu, B بر حسب تغییرات غلظت کلراید مس



شکل ۲- تصویر SEM از سطح پوشش (الف) Ni-1Cu-B (ب) Ni-2Cu-B (ج) Ni-3Cu-B (د) Ni-4Cu-B (ه) Ni-B



شکل ۳- الگوی XRD (الف) فولاد St 37 (ب) پوشش Ni-Cu-B و (ج) پوشش Ni-B

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده XRD

پارامتر	Ni-B
$2\theta^\circ$	۴۴/۴۰۶۲
FWHM ^{۱)}	۶/۱۵۸۹
اندازه دانه (nm)	۱/۶۱

^{۱)} Full width at half maximum

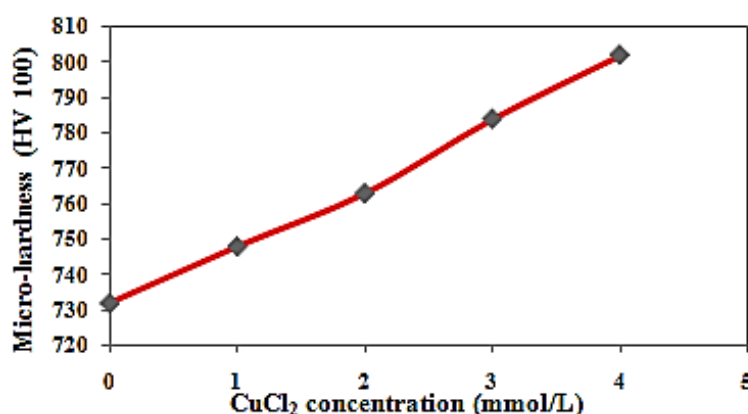
۳-۲- میکروسختی پوشش‌ها

شکل ۴ تغییرات میکروسختی ویکرز پوشش Ni-Cu-B را بر حسب غلظت کلراید مس در حمام پوشش دهی نشان می‌دهد. با افزایش غلظت کلراید مس، میزان بور در پوشش تغییر زیادی نمی‌کند و افزایش عنصر مس با کاهش میزان نیکل جبران می‌شود. همانطور که در شکل آشکار است با افزایش غلظت کلراید مس، میکروسختی تغییر زیادی می‌کند و افزایش پیدا می‌کند زیرا با افزودن مس به زمینه Ni-B تشکیل ترسیب Ni-Cu-B، زمینه فلز سخت‌تر می‌شود [۲۱].

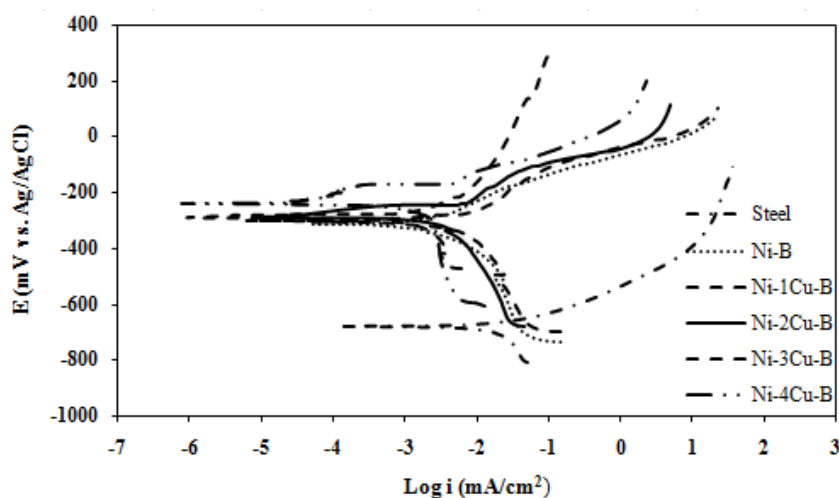
۳-۳- بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها

منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های Ni-B و Ni-Cu-B در محلول ۳/۵٪ NaCl و زنی در شکل ۵ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی با استفاده از برون یابی تافل از منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آمده‌اند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد، مقدار پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی برای فولاد پوشش شده نسبت به فولاد برهنه به ترتیب مثبت‌تر و منفی‌تر است. پوشش‌های Ni-Cu-B نسبت به پوشش Ni-B مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان دادند. همچنین با افزایش میزان مس در پوشش (از غلظت ۱ تا ۴ mmol/L)، مقاومت به خوردگی به طور خطی

افزایش یافته است زیرا علاوه بر تشکیل لایه غیرفعال توسط بور، مس نیز لایه غیرفعال تشکیل می‌دهد و به لایه غیرفعال بور کمک می‌کند، در نتیجه مقاومت به خوردگی بهبود یافت. دلایل اصلی اثر عنصر مس بر روی رفتار خوردگی پوشش‌های Ni-Cu-B می‌تواند موارد زیر باشد: ۱- افزودن یون‌های مس در تشکیل پوشش‌های فشرده‌تر و نرم‌تر مشارکت می‌کنند و سپس می‌توانند از انتقال یون Cl^- جلوگیری کنند. ۲- مس با پتانسیل بالاتر از نیکل می‌تواند انحلال انتخابی نیکل را تسریع بخشد که منتج به غنی‌سازی عناصر مس و بور بر روی سطح پوشش شده و در نهایت تشکیل فیلم غیرفعال را تقویت می‌کند [۲۲-۲۳]. با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که پوشش‌های Ni-Cu-B در مقایسه با پوشش Ni-B پتانسیل خوردگی مثبت‌تر، جریان خوردگی منفی‌تر و مقاومت پلاریزاسیون بالاتری دارند. نتایج نشان داد که افزودن مس به پوشش Ni-B باعث کاهش تخلخل پوشش و در نهایت افزایش مقاومت به خوردگی شده است. از طرفی با افزایش میزان مس در پوشش، میزان تخلخل پوشش بیشتر کاهش یافت.



شکل ۴- تغییرات میکروسختی پوشش Ni-Cu-B بر حسب غلظت کلراید مس



شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون زیر پایه، پوشش‌های Ni-B و Ni-Cu-B در محلول NaCl ۳/۵٪ وزنی

جدول ۳- پارامترهای خوردگی پوشش‌های Ni-B و Ni-Cu-B

نمونه	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{ohm}.\text{cm}^2$)	Porrosity (%)
St 37	-۶۷۰/۸	۳۱/۶	۶۳۰	-
Ni-B	-۳۱۵	۱۲/۵	۱۵۰۰	۰/۰۰۰۲۸
Ni-1Cu-B	-۲۹۲	۵/۶	۳۱۲۰	۰/۰۰۰۰۵۳
Ni-2Cu-B	-۲۸۰/۱	۳/۹	۴۷۶۵	۰/۰۰۰۰۲۷
Ni-3Cu-B	-۲۷۴/۸	۲/۲۳	۶۲۴۸	۰/۰۰۰۰۱۸
Ni-4Cu-B	-۲۴۰	۱/۹۹	۶۵۱۰	۰/۰۰۰۰۱۲۵

نتیجه گیری

- پوشش‌های آلیاژی Ni-Cu-B با غلظت‌های مختلف کلراید مس بر روی زیرپایه فولاد تشکیل شدند.
- با افزایش غلظت کلراید مس در حمام پوشش‌دهی، درصد وزنی نیکل کاهش چشمگیری یافته و درصد وزنی عنصر مس به تبعیت از آن افزایش می‌یابد، اما میزان پور در پوشش تغییر زیادی نمی‌کند.
- الگوی XRD نشان داد که پوشش Ni-Cu-B دارای ساختار آمورف است در حالی که پوشش Ni-B علاوه بر آمورف بودن دارای نانوکریستالیت‌هایی در ابعاد ۱/۶۱ nm هستند.
- با افزایش غلظت کلراید مس در حمام پوشش‌دهی، میکروسختی پوشش افزایش می‌یابد.
- با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون، افزودن عنصر مس به پوشش Ni-B منجر به افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش تخلخل پوشش شده و در نتیجه در مقایسه با پوشش Ni-B مقاومت به خوردگی را بیشتر افزایش می‌دهد.

مراجع

- [1] R.C. Agarwala, V. Agarwala, Electroless alloy/composite coatings: A review, *Sadhana*. Vol. 28, No.3 and 4, ۲۰۰۳, Pp. ۴۷۵-۴۹۳.
- [2] G. Mallory, J.B.Hajou, *Electroless Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990, Pp. 1-55.
- [3] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings: A critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 571, 2013, Pp. 183-204.
- [4] A. Brenner, G. Riddell, Nickel plating on steel by chemical reduction, *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, Vol. 37, 1946, Pp.31-34.
- [5] A. Yli-Pentti, Electroplating and electroless plating, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering Comprehensive Materials Processing*, 2014, Pp. 277-306.
- [6] J.N. Balaraju, A. Priyadarshi, V. Kumar, N.T. Manikandanath, P. Kumar, B. Ravisankar, Hardness and wear behaviour of electroless Ni-B coatings, *Materials Science and Technology*, Vol 32, 2016, Pp. 1-12.
- [7] B. Oraon, G. Majumdar, B. Ghosh, Improving hardness of electroless Ni-B coating using optimized depositions and annealing, *Materials and Design*, Vol. 29, No. 7, 2008, Pp. 1412-1418.
- [8] E.S. Dwarakadasa, R.P. Dambal, *Electrodeposition and electroforming*, 1986, Pp. 398-411.
- [9] D. Ekmekci, F. Bulbul, Preparation and characterization of electroless Ni-B/nano-SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and CuO composite coatings, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 38, 2015, Pp. 1-8.
- [10] M. Anik, E. Korpe, E. Sen, Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, Pp. 1718-1727.
- [11] T.S.N. Sankara Narayanan, K.Krishnaveni, S.K. Seshadri, Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and avaluation of microhardness, wear and corrosion resistance, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 82, No. 3, 2003, Pp. 771-779.
- [12] H. Luo, M. Leitch, Y. Behnamian, Yongsheng Ma, H. Zeng, J.L. Luo, Development of electroless Ni-P/nano-WC composite coatings and investigation on its properties, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 277, 2015, Pp. 99-106.
- [13] Chun-Han Chen, Bing-Hung Chen, and L. Hong, Role of Cu²⁺ as an Additive in an Electroless nickel-phosphorus plating system: a stabilizer or a codeposit?, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, 2006, Pp. 2959-2968.
- [14] H. Ashassi-Sorkhabi, H. Aminikia, R. Bagheri, Electroless deposition of Ni-Cu-P coatings containing nano-Al₂O₃ particles and study of its corrosion protective behaviour in 0.5M H₂SO₄, *International Journal of Corrosion*, 2014, Pp. 1-9.
- [15] Y. Liu, Q. Zhao, Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties, *Applied Surface Science*, Vol. 228, 2004, Pp. 57-62.
- [16] W. Qian, H. Chen, Ch. Feng, Liying. Zhu, H. Wei, Sh. Han, G. Li, H. Lin, J. Jiang, Microstructure and properties of the Ni-B and Ni-B-Ce ultrasonic-assisted electroless coatings, *Surface Review and Letters*, Vol. 26, 2017, Pp. 1950006 (11 pages). DOI: 10.1142/S0218625X19500069.

- [17] A. Mukhopadhyay, T.K. Barman, P. Sahoo, Tribological characteristics of electroless Ni-B-Mo coatings at different operating temperatures, *Surface Review and Letters*, 2018, Pp. 1850175 (14 pages). DOI: 10.1142/S0218625X18501755.
- [18] V. Vitry, L. Bonin, Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 311, 2017, Pp. 164-171.
- [19] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 190, 2005, Pp. 115-121.
- [۲۰] ف. گلستانی فر، م.ع. بهره ور، ا. صلاحی، روش های شناسایی و آنالیز مواد، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، ۱۳۸۳.
- [21] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, Process and properties of electroless Ni-Cu-P-ZrO₂ nanocomposite coatings, *Materials Research Bulletin*, vol. 47, 2012, Pp. 635-645.
- [22] G.C. Liu, L.J. Yang, L. Wang, S.L. Wang, C.Y. Liu, J. Wang, Corrosion behavior of electroless deposited Ni-Cu-P coating in flue gas condensate, *Surface and Coatings Technology*, Vol.204, 2010, Pp. 3382-3386.
- [23] M. Cisse, M. Abouchane, T. Anik, K. Himm, R.A. Belakhmima, M.E. Touhami, R. Tourir, A. Amiar, Corrosion resistance of electroless Ni-Cu-P ternary alloy coatings in acidic and neutral corrosive mediums, *International Journal of Corrosion*, 2010, Pp.1-9.