

بررسی تأثیر تیواوره بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش‌های نیکل - فسفر اعمال شده به روش الکترولس

بهارک نشانی فام^۱، طاهر ربیع زاده^{۱*}

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، کد پستی: ۵۱۶۶۱۶۴۷۱

چکیده

جهت بررسی تأثیر پایدار کننده بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر، ۳ ppm - ۰/۷ تیواوره در حمام پوشش الکترولس حل و پوشش‌های مورد نظر بر زیرلایه‌های فولاد St۳۷ اعمال شدند. از آنالیزهای SEM، AFM و EDS به ترتیب جهت بررسی مورفولوژی، توپوگرافی پوشش‌ها و عناصر موجود در آنها استفاده شدند. آزمون میکروسختی برای ارزیابی سختی پوشش‌ها صورت پذیرفت. رفتار خوردگی پوشش‌ها در ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با استفاده از آزمون پلاریزاسیون تافل و روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. مشاهده شد که در غلظت ۰/۷ ppm تیواوره، محلول بعد از ۱۰ دقیقه تجزیه شد اما محلول الکترولس حاوی ۳-۱ ppm تیواوره در طول آزمایش (یک ساعت) پایدار بود. محلول حاوی ۱ ppm بیشترین سرعت پوشش‌دهی را داشت (۱۰/۲۱ $\mu\text{m}/\text{h}$) که با افزایش غلظت تیواوره به ۳ ppm سرعت پوشش‌دهی به $\mu\text{m}/\text{h}$ ۲/۵ افت کرد. با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳ ppm، درصد وزنی فسفر از ۱۲ به ۲ کاهش یافت که باعث تغییر ساختار از آمورف به کریستالی و افت سختی از 610 ± 15 ویکرز به 198 ± 20 ویکرز شد. با افزایش میزان تیواوره در حمام الکترولس از ۱ ppm تا ۳ ppm، مقاومت به خوردگی افت کرد بدین صورت که دانسیته جریان خوردگی از $1.0 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ به $6.91 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ و افزایش و مقاومت انتقال بار برای پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر از $3151 \Omega.\text{cm}^2$ به $625.3 \Omega.\text{cm}^2$ کاهش یافت. نتایج بدست آمده می‌تواند به دلیل جذب تیواوره بر سطح زیرلایه یا پوشش نیکل - فسفر و جلوگیری از ادامه فرایند الکترولس باشد.

کلمات کلیدی: پوشش الکترولس، تیواوره، مورفولوژی، خوردگی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

Investigating the effect of thiourea on the microstructure and corrosion properties of nickel-phosphorus coatings applied by electroless method

Baharak Neshanifam¹, Taher Rabizadeh^{1*}

1- Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz

Abstract:

The effects of 0.7-3 ppm thiourea on the structure and corrosion properties of electroless nickel-phosphorus coatings were evaluated. SEM, AFM and EDS analyses were used to investigate the morphology, topography of the coatings and their elemental composition, respectively. A micro hardness test was performed to evaluate the hardness of the coatings. The corrosion behavior of the coatings was evaluated in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution using Tafel polarization test and electrochemical impedance spectroscopy method. It was observed that at 0.7 ppm concentration of thiourea, the solution was decomposed after 10 minutes, but electroless solution containing 1-3 ppm thiourea was stable during the deposition for one hour. The solution containing 1 ppm had the highest coating speed (10.21 m/hp), which was decreased with increase of thiourea concentration to 3 ppm (2.5 m/hp). In addition, by increasing the concentration of thiourea from 1 ppm to 3 ppm, the amount of phosphorus was decreased from 12.64 to 2.4 wt.%, which caused a change in the crystallographic structure from amorphous to crystalline and a decrease in hardness from 610 ± 15 Vickers to 198 ± 20 Vickers. By increasing the amount of thiourea in the electroless bath from 1 ppm to 3 ppm, the corrosion resistance was decreased so that the corrosion current density was increased from $6.91 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ to $4.07 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ and the charge transfer resistance for nickel-phosphorus electroless coatings was decreased from $3151 \Omega.\text{cm}^2$ to $625.3 \Omega.\text{cm}^2$. The obtained results can be due to the absorption of thiourea on the surface of the substrate or nickel-phosphorus coating and preventing the continuation of the electroless process.

Keywords: electroless coating, thiourea, surface morphology, corrosion, EIS

E-mail of Corresponding author: t.rabizadeh@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

فرآیند الکترولس یا رسوب فلزات بدون جریان خارجی معمولاً برای اعمال پوشش‌های نیکل، کبالت یا مس با ضخامت یکنواخت بر زیرلایه‌های رسانا و غیر رسانا استفاده می‌شود [۱]. تاکنون پوشش‌های الکترولس با ترکیبات مختلف معرفی شده‌اند که در این میان پوشش‌های Ni-P جایگاه مهمی در کاربردهای صنعتی پیدا کرده‌اند [۲]. مزایای عمده پوشش‌دهی الکترولس نسبت به فرآیند رسوب الکتریکی شامل تشکیل یک رسوب یکنواخت بر سطوح نامنظم و تشکیل پوشش بر غیر هادی‌های فعال سطحی است. با این حال، تجزیه ناگهانی حمام می‌تواند منجر به قطع فرایند پوشش‌دهی و در نتیجه افزایش هزینه‌ها و تولید آلاینده‌های خطرناک برای محیط زیست به دلیل تولید پسماندهای زیاد شود [۳]. بنابراین، پایداری حمام الکترولس یک عامل بسیار مهم در افزایش قابلیت این محلول برای کاربردهای صنعتی است. برای غلبه بر مشکلات مربوط به تجزیه حمام، به محلول‌های الکترولس مقدار کمی از پایدارکننده‌ها اضافه می‌کنند تا از واکنش‌های همگنی که باعث تجزیه تصادفی کل حمام می‌شود، جلوگیری کنند. در طول فرایند الکترولس یون‌های نیکل در محلول توسط الکترون‌های تولید شده از طریق اکسیداسیون یون‌های هیپوفسفیت احیاء می‌شوند. شروع تشکیل پوشش الکترولس نیکل توسط فرآیندهای آندی کنترل می‌شود و مرحله اول شامل جذب هیپوفسفیت بر سطوح کاتالیزوری است [۴]. همچنین خواص پوشش‌های آلیاژ دوتایی Ni-P الکترولس به طور ویژه به ترکیب شیمیایی محلول و pH حمام بستگی دارد. ویژگی‌های پوشش مانند مورفولوژی، میزان فسفر و توزیع فسفر می‌تواند بر رفتار خوردگی و مقاومت در برابر محیط‌های حاوی یون کلر تأثیر بگذارد [۵]. در این بین پایدارکننده‌ها بر انجام واکنش‌های منجر به تشکیل پوشش تأثیرگذار هستند. انواع مختلفی از پایدارکننده‌ها برای محلول الکترولس نیکل - فسفر پیشنهاد شده‌اند که می‌توان به ترکیبات عناصر گروه چهار جدول

تناوبی شامل Se، Te، اسیدهای آلی غیر اشباع مانند مالئیک اسید، کاتیون عناصر سنگین مانند سرب و آنیون‌های حاوی اکسیژن مانند مولیبدات اشاره کرد. توانایی این ترکیبات در پایداری حمام آبکاری الکترولس تحت تأثیر پارامترهای مختلفی مانند غلظت، pH، دما، دینامیک مایع محلول، غلظت عوامل کاهنده و وجود اجسام خارجی است [۳]. اما سعی بر این است که پایدارکننده مورد استفاده آلاینده محیط زیست مانند سرب نباشد. در خصوص تأثیر پایدارکننده‌ها گزارش شده است که استفاده از پایدارکننده‌های فلزات سنگین مانند سرب در مقادیر pH نسبتاً پایین حدود ۴/۵ باعث تشکیل رسوباتی صاف و مورفولوژی لایه ای می‌شود. میزان فسفر پوشش‌ها بالای ۱۰ درصد وزنی به دست می‌آید. همچنین در پتانسیل‌های خوردگی بالا، خوردگی حفره ای می‌تواند رخ دهد. در این نوع خوردگی، محلول خورنده می‌تواند از طریق پوشش نفوذ کرده و به زیرلایه آسیب برساند [۶]. تأثیر یون کادمیوم [۷] و یون مس [۸] هم به عنوان پایدارکننده حمام الکترولس نیکل - فسفر اثبات شده است. از ترکیبات حاوی آزلو نیز به عنوان پایدارکننده حمام‌های الکترولس استفاده شده است [۹]. در مقابل، استفاده از یک پایدارکننده مشتق شده از "تیو" در pH حدود ۵ رسوبی با ظاهری شبیه گل کلم ایجاد می‌کند. میزان فسفر پوشش‌ها نسبتاً کم و حدود ۶ درصد وزنی بدست می‌آید [۳]. در مطالعه‌ای مشاهده شده است که تیمواره در مقادیر تا ۰/۸ ppm سرعت رسوب را تسریع می‌کند و در غلظت بالای ۱ ppm شروع به جلوگیری از تشکیل پوشش می‌کند [۵]. در تحقیق دیگری نیز مقادیر ۵- ppm ۸/۵ تیمواره برای ایجاد پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر استفاده شد [۱۰]. اما در هیچکدام از تحقیق‌های انجام گرفته مقاومت به خوردگی پوشش‌هایی که از حمام حاوی تیمواره اعمال شده اند مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین اینکه آیا پایدارکننده‌ها به خصوص تیمواره بر ساختار کریستالوگرافی، ریزساختار پوشش‌ها و مقاومت به

خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر تأثیرگذار است، نیاز به بررسی بیشتر دارد. لذا در این مقاله، تأثیر تیواوره بر تغییرات در مورفولوژی، ترکیب و فاز رسوبات آلیاژ دوتایی Ni-P و مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر با استفاده از روش‌های آنالیز مختلف مطالعه شده و بهینه غلظت تیواوره معرفی شده است.

۲- مواد و روش آزمایش

در این تحقیق از زیرلایه فولاد $St37$ برای اعمال پوشش الکترولس نیکل - فسفر استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فولادی با ابعاد $40 \times 15 \times 1/5$ میلی متر از ورق فولادی بریده شدند. از آنجا که کیفیت سطح زیرلایه مورد استفاده در کیفیت پوشش بسیار مؤثر است، قطعات فولادی تحت آماده‌سازی سطح قرار گرفتند. بدین منظور مراحل زیر به ترتیب انجام گرفت. (۱) سمباده زنی نمونه‌ها با مش‌های مختلف از ۱۰۰ تا ۴۰۰، (۲) تمیزکاری آلتراسونیک نمونه‌ها با استون (خلوص ۹۹٪، شرکت مرک آلمان) به مدت ۶ دقیقه، (۳) قلیایی شویی نمونه‌ها در محلول حاوی 15 g/l هیدروکسید سدیم (خلوص ۹۹٪، شرکت مرک آلمان) در دمای $60-70^\circ\text{C}$ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۸ دقیقه، (۴) اسیدشویی نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک 10% وزنی (خلوص ۹۸٪، شرکت مرک آلمان) به مدت ۳۰ ثانیه، (۵) شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر در دمای اتاق به مدت کمتر از یک دقیقه و بلافاصله خشک کردن آن‌ها. بعد از آماده‌سازی سطح بلافاصله زیرلایه‌ها وارد حمام الکترولس نیکل - فسفر شدند.

ترکیب شیمیایی حمام الکترولس نیکل - فسفر در جدول ۱ نشان داده شده است. همه مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت حمام الکترولس دارای خلوص آزمایشگاهی بودند که توسط شرکت مرک آلمان تولید شده بودند. پوشش‌دهی در محدوده دمایی $82-84^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد و $\text{pH}=5$ انجام گرفت. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک ۲ درصد وزنی

استفاده شد. تمامی آزمایشات انجام شده در بشر ۲۵۰ میلی لیتر حاوی درپوش انجام شده است. برای همزدن محلول و افزایش همگنی ترکیب حمام و دما در طول فرآیند پوشش‌دهی، از یک همزن مغناطیسی مجهز به هیتر استفاده شد و سرعت چرخش همزن مغناطیسی ۳۰۰ دور بر دقیقه ثابت نگه داشته شد. مدت زمان فرآیند پوشش دهی ۱ ساعت بوده و پس از پایان این مدت زمان، نمونه از محلول خارج شده و با آب مقطر شسته و خشک شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام استفاده شده جهت اعمال پوشش - های الکترولس نیکل - فسفر

مقدار	ترکیب	خلوص
(g/l) ۲۰-۲۵	منبع یون نیکل	۹۹٪
(g/l) ۱۵-۲۰	منبع یون فسفر	۹۹٪
(g/l) ۲۰-۲۵	عامل کمپلکس کننده (یون سیترات)	۹۹٪
(g/l) ۱۸-۲۰	بافر (یون آمونیوم)	۹۹٪
۰/۷-۳ ppm	پایدارکننده (تیواوره)	۹۹٪

برای تعیین سرعت تشکیل پوشش (R)، نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی توسط ترازو با دقت $0/0001$ گرم وزن شدند. از فرمول (۱) نیز برای تعیین سرعت تشکیل پوشش استفاده شد [۷]:

$$R = \frac{\Delta w \times 10^4}{d.A.t} \quad (1)$$

در این فرمول، R سرعت پوشش‌دهی ($\mu\text{m/h}$)، Δw اختلاف وزن نمونه قبل و بعد از پوشش‌دهی (g)، d چگالی پوشش (g/cm^3)، A مساحت سطح پوشش (cm^2) و t زمان رسوب گذاری (h) می‌باشد.

جهت بررسی مورفولوژی و تعیین ترکیب شیمیایی عناصر موجود در پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Camscan MV2300 مجهز به آنالیز طیف سنج

پراش انرژی پرتو ایکس EDS استفاده شد. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در محفظه دستگاه SEM به خوبی در استون آلتراسونیک شدند تا هر گونه آلودگی از سطح نمونه‌ها زدوده شده و سپس برای بهبود رسانایی نمونه جهت بررسی بهتر مورفولوژی از پوشش طلا استفاده شد.

جهت بررسی توپوگرافی سطح پوشش‌ها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Nanosurf Mobile S ساخت کشور سوئیس بهره گرفته شد. روش کارکرد این دستگاه غیر تماسی بوده و از فرکانس در حدود ۱۶۵ kHz سوزن با جنس Ta₁₉₀ Al-G استفاده شد. برای شناسایی ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل TD-۳۷۰۰ ساخت کشور چین با استفاده از تابش K_α مس با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ استفاده شد. آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های مورد آزمون در محدوده زاویه ۳۰ تا ۷۰ درجه انجام شد. همچنین برای محاسبه اندازه کریستالیتها از فرمول (۲) استفاده شد [۱۰]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

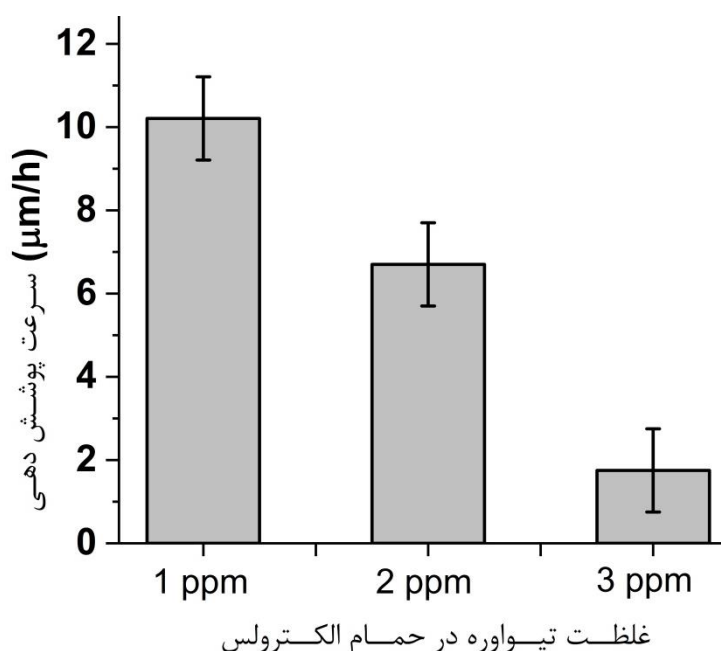
در این رابطه β پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج پرتوی ایکس، D اندازه کریستالیت و θ زاویه پراش پیک است.

سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکرو سختی سنجی مدل SCTMC ساخت کشور چین با فرو رونده ویکرز از سطح نمونه‌ها و بار اعمالی ۱۰۰g و به مدت ۱۵ ثانیه انجام شد. جهت افزایش دقت در نتایج، آزمایش سختی سنجی برای هر نمونه ۳ بار از سطح نمونه‌ها انجام شده و میانگین اعداد به دست آمده به عنوان ریزسختی پوشش گزارش شد. برای تعیین مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از روش‌های پتانسیل مدار باز، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و روش پلاریزاسیون تافل استفاده شد. همه آزمایشات دمای اتاق و با استفاده از پتانسیواستات/گالوانوستات (Autolab PGSTAT302N) انجام گرفت. برای انجام

آزمایشات مربوطه، سه الکتروود شامل یک الکتروود شمارنده از جنس پلاتین، یک الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع، و یک الکتروود کاری که همان نمونه‌های پوشش داده شده بودند، به کار گرفته شد. سطح الکتروودکاری در معرض محلول خورنده در تمامی آزمایشات 1 cm^2 بوده و مابقی سطح عایق شده بود. آزمون پتانسیل مدار باز (OCP) بلافاصله پس از فرو بردن الکتروود کاری در محلول خورنده ۳/۵wt.% NaCl به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. آنالیزهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شرایط پتانسیل مدار باز انجام شد در حالیکه فرکانس از ۱۰۰۰۰۰ هرتز به ۰/۰۱ هرتز تغییر می‌کرد. در طول زمان اندازه‌گیری EIS، یک سیگنال AC، ۵ میلی ولت اعمال شد. علاوه بر این، داده‌های EIS الکتروشیمیایی مورد نیاز از نمودارهای امپدانس با استفاده از نرم افزار Zview2 استخراج شد. در نهایت، آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با تغییر پتانسیل از -۳۰۰mV تا +۵۰۰mV نسبت به OCP با نرخ جاروب 5 mV.s^{-1} انجام شد. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب‌های آندی (β_a) و کاتدی (β_c) با استفاده از روش برون‌یابی تافل تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

تأثیر غلظت‌های مختلف تیواوره بر سرعت پوشش‌دهی پوشش‌های نیکل-فسفر به صورت نمودار ستونی در شکل ۱ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که در غلظت ۰/۷ ppm از تیواوره، حمام پایدار نبوده و بعد از ۱۰ دقیقه تجزیه شده است. بنابراین، غلظت‌های کمتر از ۱ ppm تیواوره، به عنوان مثال ۰/۷ ppm تیواوره، به دلیل ناپایداری حمام، کاربرد عملی نداشته و بازه ۱ تا ۳ ppm تیواوره مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس شکل ۱، با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳، سرعت پوشش‌دهی از $10/2 \mu\text{m/h}$ به $2/5 \mu\text{m/h}$ کاهش یافته است.



شکل ۱- تأثیر غلظت‌های مختلف تیواوره بر سرعت تشکیل پوشش الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده در دمای ۸۴-۸۲ درجه سانتی گراد و pH=۵ در مدت زمان یک ساعت.

تشکیل، سرعت پوشش دهی به طور چشم گیری کاهش می‌یابد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های پوشش داده شده در حمام الکترولس نیکل- فسفر حاوی غلظت‌های ۱ ppm، ۲ و ۳ تیواوره در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس تحقیقات مشخص شده است که ساختار گل کلمی ویژگی مورفولوژیکی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر است [۱۳]. از شکل ۲ مشخص است که افزودن تیواوره مورفولوژی سطح پوشش ها را دچار تغییر کرده است. در غلظت‌های ۱ و ۲ تیواوره، پوشش‌های به دست آمده، حاوی ساختار گل کلمی می باشد. همچنین با توجه به پایین بودن سرعت پوشش دهی در نمونه بدست آمده از حمام حاوی ۳ ppm تیواوره، هیچ ساختار گل کلمی در مورفولوژی سطح نمونه مشاهده نشد. همچنین به دلیل ضخامت پایین این پوشش‌ها، تأثیر

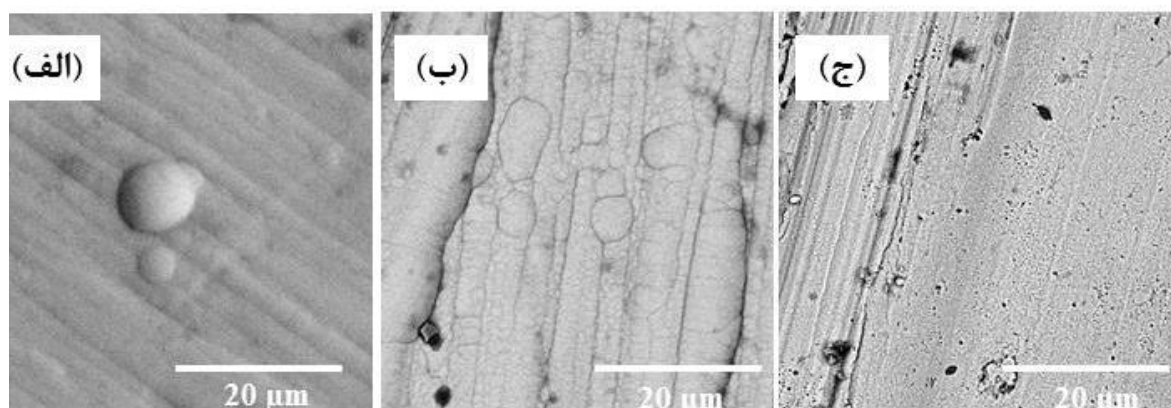
در غلظت‌های بالاتر از ۱ ppm، به دلیل پوشیده شدن سطح پوشش از تیواوره، این ماده باعث جلوگیری از انجام واکنش‌های مربوط به تشکیل رسوب شده و سرعت آبکاری را کاهش می‌دهد [۱۱]. علت کاهش سرعت رسوب‌دهی به کاهش احیای یون‌های Ni^{2+} در سطح زیرلایه نیز می‌تواند مرتبط باشد. با افزایش میزان تیواوره، دی سولفید فرمامیدین بیشتری تشکیل می‌شود [۱۲]. زمانی که دی سولفید فرمامیدین به میزان کافی تولید شد می‌تواند $H_2PO_2^-$ را به $H_2PO_3^-$ اکسید کند که مانع از احیای Ni^{2+} توسط $H_2PO_2^-$ می‌شود و سرانجام سرعت رسوب را کاهش می‌دهد. با افزودن مداوم تیواوره، تیواوره بیشتری بر سطح زیرلایه جذب می‌شود و نرخ پوشش کاهش می‌یابد [۱۲]. بر این اساس، در غلظت بالاتر از ۱ ppm تیواوره، به دلیل جذب تیواوره بر روی زیرلایه یا پوشش در حال زبری زیرلایه بر مورفولوژی این پوشش نمایان است [۱۴].

توپوگرافی سطحی زیرلایه فولادی آماده سازی سطح شده به همراه پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر بدست آمده با غلظت‌های مختلف تیواوره با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در شکل ۳ نشان داده شده است. میزان میانگین زبری سطح (Sa) نیز در شکل ۴ گزارش شده است. برای نمونه فولادی میانگین زبری سطح ۵۲ nm بود. اما با اعمال پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر زبری سطح کاهش یافت. در این میان مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳ ppm، مقادیر میانگین زبری سطح (Sa) پوشش‌های الکترولس به ترتیب ۱۸، ۲۵ و ۴۱ به دست آمد. بنابراین با افزایش غلظت تیواوره، مقدار زبری سطح پوشش‌ها نیز افزایش یافته است. در غلظت‌های بالاتر از ۱ ppm تیواوره، احتمال جذب یون‌های نیکل بر سطح زیرلایه کاهش می‌یابد و ضخامت پوشش کاهش می‌یابد. در نتیجه به احتمال فراوان با افزایش میزان تیواوره، زبری زیرلایه نیز بر روی زبری سطح پوشش الکترولس اعمال شده از حمام حاوی ۳ ppm تیواوره انعکاس پیدا کرده و باعث افزایش زبری سطح شده است.

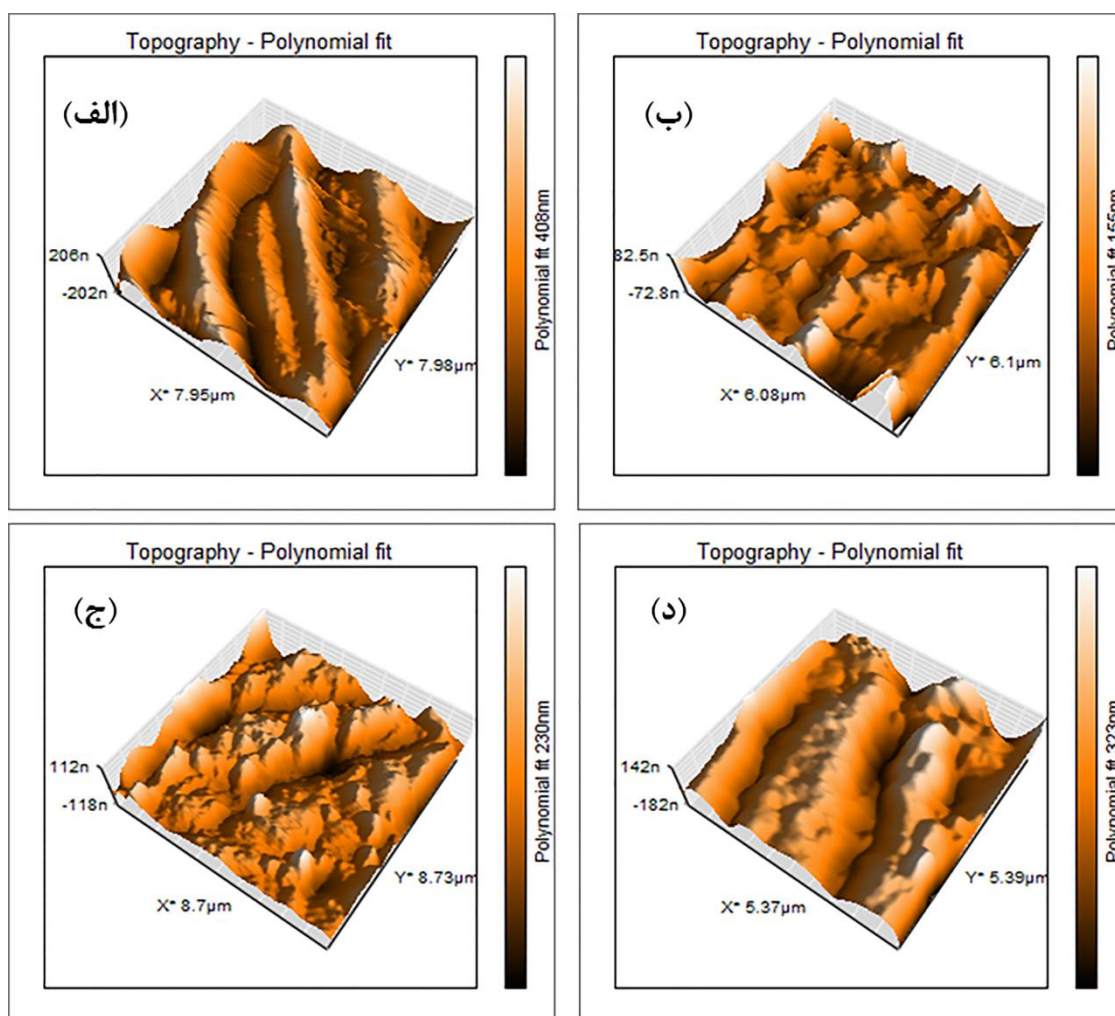
ترکیب شیمیایی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر در غلظت‌های مختلف تیواوره با استفاده از روش آنالیز عنصری EDS در شکل ۵ و جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج می‌توان گفت، هیچ ناخالصی در پوشش‌ها مشاهده نمی‌شود و همه پوشش‌های نیکل - فسفر با میزان فسفر متفاوت هستند. همچنین با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳ ppm، درصد فسفر تقریباً از ۱۲ به ۲ درصد وزنی کاهش یافته است.

الگوی XRD پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده بر روی زیرلایه فولادی با غلظت‌های مختلف تیواوره در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر با

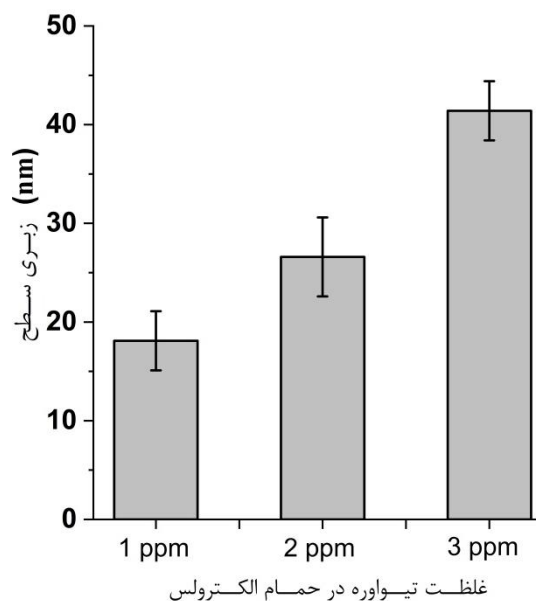
غلظت‌های مختلف تیواوره، نمونه‌ها غالباً از فاز اصلی نیکل (Ni) با سیستم کریستالی مکعبی FCC تشکیل شده‌اند که مربوط به پوشش ایجاد شده می‌باشد. بر اساس کارت JCPDS با شماره ۰۳-۱۰۵۱، قوی‌ترین پیک فاز نیکل در زاویه پراش حدوداً $2\theta = 44.5^\circ$ از دسته صفحات با اندیس میلر (۱۱۱) می‌باشد که بر اساس کارت JCPDS شماره ۰۷۲۱-۸۷، با قوی‌ترین پیک فاز آهن در همین زاویه از دسته صفحات با اندیس میلر (۱۱۰) همپوشانی دارد. به عبارت دقیق‌تر، تیزی رأس پیک با پهنای خیلی کم مربوط به فاز آهن زیرلایه و پهنای بزرگ پیک در قسمت پایین آن مربوط به فاز نیکل پوشش است. این پهنای بزرگ پیک نشان دهنده این است که نیکل سازنده پوشش دارای اندازه کریستالیت‌های نانویی است. گزارش شده است که پوشش الکترولس نیکل - فسفر بر اساس میزان فسفر به سه دسته تقسیم می‌شود: (۱) کم (۱-۳ درصد وزنی فسفر) (۲) متوسط (۴-۷ درصد وزنی فسفر) (۳) زیاد (بالا تر از ۷ درصد وزنی فسفر) [۱۵]. علاوه بر این، با توجه به تقسیم بندی میزان فسفر پوشش، پهن بودن پیک‌ها در شکل ۵ الف با توجه به میزان فسفر بیشتر از ۷ درصد وزنی، به آمورف بودن ساختار اشاره دارد. در شکل ۵ ب نیز مشاهده می‌شود که با افزایش میزان تیواوره به ۲ ppm و کاهش میزان فسفر، پیک پهن دیگری در $2\theta = 53^\circ$ مشاهده می‌شود. تشکیل رسوب الکترولس نیکل آمورف نتیجه ادغام کافی فسفر با شبکه نیکل است. [۱۱]. با مقایسه الگوی پراش شکل ۵ ج ملاحظه می‌شود که نمونه ۳ ppm تیواوره به دلیل پایین بودن میزان فسفر در پوشش دارای پیک‌های تیزتری بوده و هیچ ساختار آمورفی در آن مشاهده نشده است و پوشش کاملاً کریستالی می‌باشد و پوشش از اندازه کریستالیت درشت‌تری برخوردار است. باتوجه به نتایج، اندازه کریستالیت‌ها که توسط معادله دبای - شرر (معادله ۲) محاسبه شده است، برای پوشش‌های الکترولس نیکل -



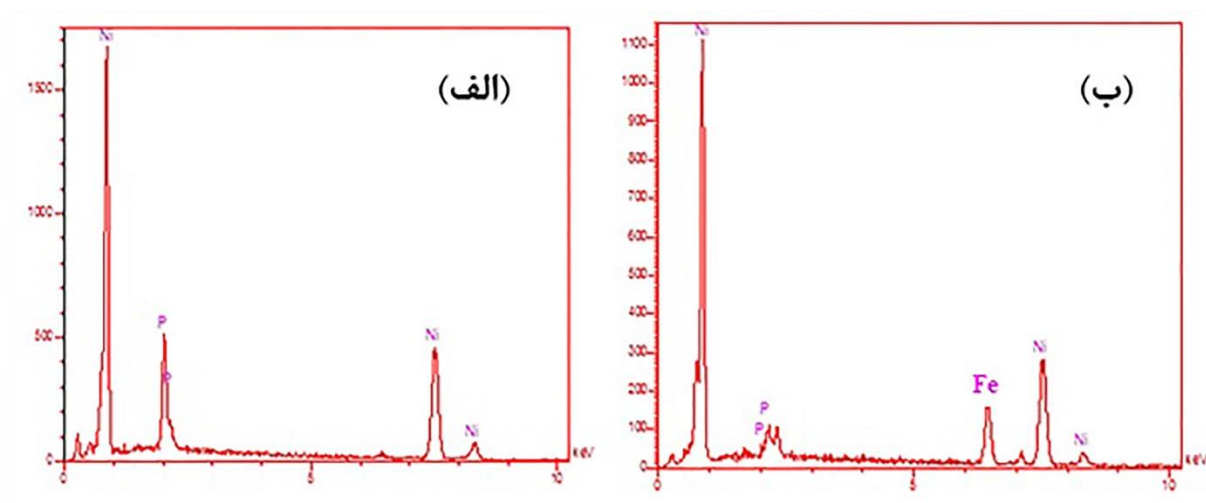
شکل ۲- مورفولوژی سطحی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده از حمام حاوی (الف) ۱ ppm، (ب) ۲ ppm، (ج) ۳ ppm تیواوره.



شکل ۳- توپوگرافی سطحی (الف) زیرلایه آماده سازی سطح شده قبل از اعمال پوشش، به همراه پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده از حمام حاوی (ب) ۱ ppm، (ج) ۲ ppm، (د) ۳ ppm تیواوره.



شکل ۴- میزان زبری سطح پوشش‌های الکترولس اعمال شده از حمام حاوی مقادیر مختلف تیواوره.



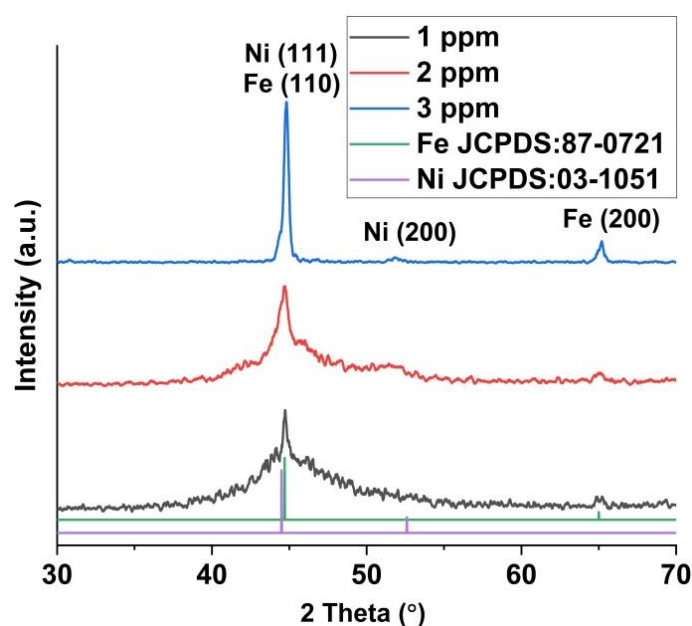
شکل ۵- طیف EDS مربوط به پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت‌های مختلف تیواوره: (الف) ۱ ppm، (ب) ۳ ppm.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی پوشش نیکل- فسفر اعمال شده به روش الکترولس از حمام حاوی مقادیر مختلف تیواوره

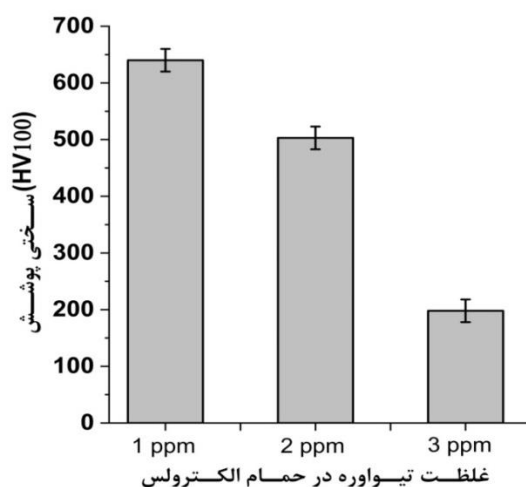
مقدار P (wt.%)	مقدار Ni (wt.%)	مقدار تیواوره (ppm)
۱۲	۸۸	۱
۱۰	۹۰	۲
۲	۹۸	۳

از ۶۱۰ ویکرز به ۱۹۸ ویکرز کاهش یافته است. همان طور که قبلاً اشاره شده است، افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳، باعث جذب مقادیر بیشتری تیواوره بر روی سطح پوشش در حال تشکیل می شود که منجر به ایجاد پوششی با ضخامت کمتر می شود. بنابراین اندازه‌گیری‌ها مقادیر سختی کمتری برای پوشش بدست آمده از حمام حاوی ۳ ppm تیواوره نشان داد. از طرفی گزارش شده است که افزایش میزان تیواوره در حمام‌های الکترولس باعث ایجاد پوشش با تخلخل بالاتر می شود که این موضوع نیز می توان دلیل دیگری بر کاهش سختی پوشش بدست آمده از حمام حاوی ۳ ppm تیواوره باشد [۱۶].

فسفر با غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ تیواوره به ترتیب، nm ۲/۲، ۳/۷ و ۳۱ می‌باشد. در غلظت ۱ و ۲ ppm تیواوره به دلیل بالا بودن میزان فسفر و ایجاد ساختار آمورف، اندازه کریستالیت‌ها خیلی ریز است اما اندازه کریستالیت‌های درشت‌تر در ۳ ppm تیواوره به دلیل درصد کم فسفر می‌باشد. در نتیجه با افزایش غلظت تیواوره در محلول الکترولس بر میزان فسفر پوشش‌ها و در نتیجه ساختاری بلوری پوشش‌ها تأثیر می‌گذارد و ساختار کریستالی‌تر شده و اندازه دانه بزرگ‌تر می‌شود. در شکل ۷ نتایج به دست آمده از بررسی سختی پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر بدست آمده با غلظت‌های مختلف تیواوره نشان داده شده است. با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳ ppm، سختی



شکل ۶- الگوی XRD پوشش‌های الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده با غلظت‌های مختلف تیواوره: (الف) ۱ ppm (ب) ۲ ppm (ج) ۳ ppm.



شکل ۷- تغییرات میکرو سختی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت‌های مختلف تیواوره.

غلظت‌های مختلف تیواوره در محیط محلول wt.% NaCl ۳/۵ را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۳ پارامترهای خوردگی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب‌های تافلی (β_a و β_c) به دست آمده از روش برونیابی تافل به همراه مقاومت پلاریزاسیون (R_{pol}) (محاسبه شده از فرمول ۳) را نشان می‌دهد [۱۹]:

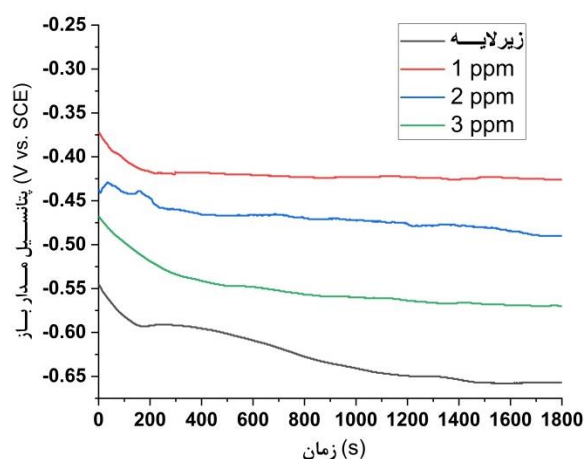
$$R_p = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2.303 \times i_{\text{corr}} \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

همانطور که مشاهده می‌شود، مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر در غلظت‌های مختلف تیواوره نسبت به مقاومت به خوردگی فولاد زیرلایه افزایش پیدا کرده است و همه‌ی پوشش‌های اعمال شده، پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و دانسیته جریان خوردگی کمتری نسبت به فولاد از خود نشان داده‌اند. مقاومت به خوردگی بالای پوشش ساده نیکل- فسفر می‌تواند به تشکیل یک فیلم جذبی از هیپوفسفیت نسبت داده شود که همانند سدی در برابر نفوذ ملکول‌های محلول خورنده عمل کرده و از واکنش آن با نیکل جلوگیری می‌کند. مطابق این مدل، انحلال ترجیحی نیکل که در پتانسیل مدار باز اتفاق می‌افتد، سبب غنی‌تر شدن سطح پوشش از فسفر می‌گردد. این فسفر

شکل ۸ الف نمودار پتانسیل مدار باز بر حسب زمان زیرلایه فولادی و پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت‌های مختلف تیواوره در محلول wt.% NaCl ۳/۵ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که همه‌ی نمونه‌های پوشش داده شده دارای پتانسیل سطح بالاتری نسبت به زمینه بدون پوشش هستند که نشان از بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه فولادی با اعمال پوشش دارد. بعد از ۱۸۰۰ ثانیه، زیرلایه فولادی دارای پتانسیل مدار باز mV ۰/۶۵۷- بود در حالیکه پوشش‌های الکترولس بدست آمده با ۱ ppm، ۲ و ۳ تیواوره پتانسیل مدار باز mV ۰/۴۴۰-، mV ۰/۴۷۶-، mV ۰/۵۷۰- از خود نشان دادند. بنابراین پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر در غلظت ۱ ppm تیواوره، به دلیل بالا بودن میزان فسفر دارای پتانسیل نجیب‌تر و مثبت‌تری نسبت به سایر پوشش‌ها می‌باشد. زیرا با افزایش میزان فسفر، به دلیل ایجاد ساختار آمورف مقاومت به خوردگی پوشش نیز افزایش می‌یابد [۱۷، ۱۸]. بنابراین می‌توان انتظار داشت که پوشش الکترولس نیکل- فسفر در غلظت ۱ ppm تیواوره کمترین میزان خوردگی را داشته باشد.

شکل ۸ ب منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه فولادی و پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر بدست آمده با

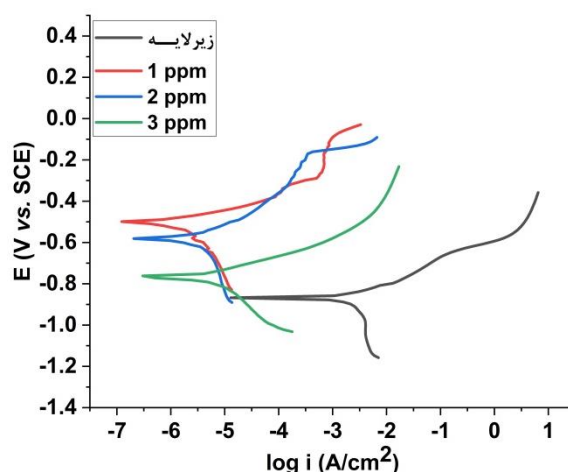
دانسیتة جریان خوردگی و بهتر شدن مقاومت به خوردگی می‌شود [۱۷، ۱۸]. پوشش‌های با میزان فسفر بالا نسبت به پوشش‌ها با میزان فسفر متوسط و کم، به دلیل ساختار آمورف و عدم وجود مرزدانه و همچنین به دلیل ایجاد لایه پسیو (غیر فعال) مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، در حالت آمورف، فیلم غیر فعال (پسیو) سطحی توسط یک لایه‌ای از گونه‌های جذب شده هیپوفسفیت/ فسفینات که به عنوان یک لایه محافظ عمل می‌کنند، پوشانده می‌شود [۲۱-۲۳]. با توجه به شکل ۷ ب، در پوشش حاوی ۱ ppm تیواوره با توجه به میزان بالای فسفر حالت پسیو شدن رخ داده است. همچنین این پوشش پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و دانسیته جریان خوردگی کمتر و در نتیجه بهترین مقاومت به خوردگی را دارا می‌باشد. البته می‌توان به این مورد هم اشاره کرد که پوشش حاوی ۱ ppm تیواوره، به دلیل ضخامت بالاتر نسبت به سایر پوشش‌ها نیز می‌تواند در برابر خوردگی مقاومت کند. میزان بالای مقاومت به پلاریزاسیون این پوشش نسبت به دیگر پوشش‌ها نیز تأیید کننده دلایل مقاومت به خوردگی بالای آن است.



(الف)

در واکنش با آب تولید یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفیت می‌کند. لایه ایجاد شده مانند یک مانع عمل کرده و از رسیدن آب به سطح فلز و از هیدرولیز شدن نیکل جلوگیری می‌کند و آن را به تأخیر می‌اندازد [۲۰]. لازم به ذکر است که در تحقیق حاضر با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳ ppm، درصد فسفر از ۱۲/۶۴ به ۲/۴ درصد وزنی کاهش پیدا کرده است که همین موضوع بر پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی پوشش‌ها تأثیر گذاشته است. با افزایش میزان تیواوره در حمام الکترولس از ۱ ppm تا ۳ ppm، پتانسیل خوردگی پوشش‌های بدست آمده از $V - 0.499$ به $V - 0.762$ کاهش و دانسیته جریان خوردگی از $10^{-10} A/cm^2$ به $6.91 \times 10^{-10} A/cm^2$ 10^{-2} افزایش پیدا کرده است. مقاومت به پلاریزاسیون نیز از $13093/5 \Omega \cdot cm^2$ به $3097/1 \Omega \cdot cm^2$ کاهش یافته است.

تحقیقات نشان داده است که رفتار خوردگی پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر تابع سه عامل است: میزان آمورف بودن، وجود تنش‌های داخلی و درصد فسفر [۱۸]. اکثر محققین بر این عقیده‌اند که افزایش فسفر سبب کاهش



(ب)

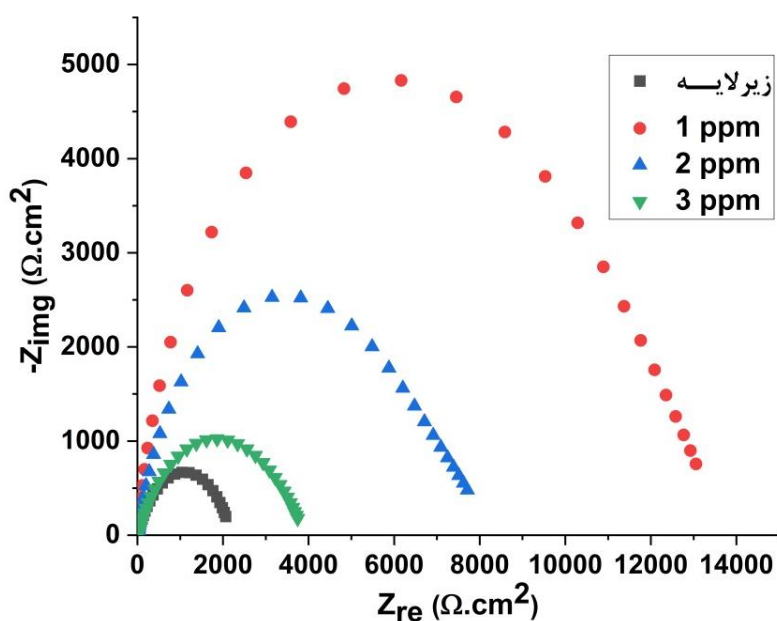
شکل ۸- (الف) منحنی‌های پتانسیل مدار باز (ب) منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی زیرلایه فولادی و پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت‌های مختلف تیواوره در ۳/۵ wt.% NaCl

جدول ۳- مقادیر پارامترهای خوردگی بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون تافلی زیرلایه فولادی و پوشش های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت های مختلف تیواوره

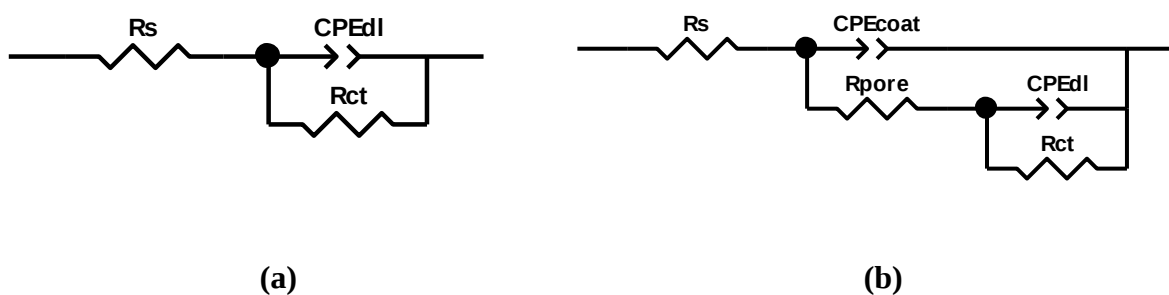
	E (V vs. SCE)	I_{corr} (A.cm ⁻²)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	R_{pol} (Ω .cm ²)
زیرلایه	-۰/۸۷۲	$1/9 \times 10^{-3}$	۰/۰۶۵	۰/۲۴۵	۱۱/۷
۱ ppm تیواوره	-۰/۴۹۹	$6/91 \times 10^{-7}$	۰/۰۳۸	۰/۰۴۶	۱۳۰۹۳/۵
۲ ppm تیواوره	-۰/۵۸۱	$1/73 \times 10^{-6}$	۰/۰۵۴	۰/۰۵۰	۶۵۲۴/۶
۳ ppm تیواوره	-۰/۷۶۲	$4/07 \times 10^{-6}$	۰/۰۵۹	۰/۰۵۷	۳۰۹۷/۱

که نشان دهنده مقاومت به خوردگی بالای پوشش ها است. همچنین مقاومت انتقال بار برای پوشش های الکترولس نیکل- فسفر در غلظت های ۱، ۲ و ۳ تیواوره به ترتیب (3151 ، 1859 ، 1859 cm²، Ω) و $625/3$ می باشد. مقدار بالای مقاومت انتقال بار برای پوشش شامل ۱ ppm تیواوره نشان دهنده مقاومت به خوردگی بالای این پوشش می باشد. در غلظت ۱ ppm تیواوره، مقدار $CPE-P_{coat}$ برابر $0/90394$ می باشد که بیشترین مقدار را داشته که نشان دهنده صاف بودن سطح پوشش های ترسیب داده شده در این غلظت است که منطبق با نتایج آنالیز AFM می باشد. از آنجا که $CPE-T_{dl}$ نشان دهنده میزبان تخلخل پوشش ها است، مقادیر کم این پارامتر در پوشش الکترولس نیکل- فسفر در غلظت ۱ ppm تیواوره، نشان دهنده تخلخل کم پوشش می باشد و در نتیجه مقاومت به خوردگی بالای این پوشش است. مقاومت حفره نیز در غلظت ۱ ppm تیواوره، بالاترین مقدار را دارد. یعنی مقاومت مسیریابی در پوشش که محل انتقال یون به پوشش هستند در این غلظت افزایش می یابد. با ملاحظه نمودارهای نایکوئیست و داده های جدول ۴، می توان دریافت که با افزایش غلظت تیواوره از ۱ ppm تا ۳ کاهش شدیدی در مقاومت انتقال بار مشاهده می شود و مقدار ۱ ppm تیواوره منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش الکترولس نیکل- فسفر می شود. علت این پدیده را می توان به بالا بودن میزان فسفر و ضخامت پوشش ها و همچنین کاهش تخلخل ارتباط داد که باعث افزایش مقامت به خوردگی پوشش می شود.

شکل ۹ منحنی های نایکوئیست بدست آمده از انجام آزمایش طیف سنجی امپدانس در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و در شرایط مدار باز برای زیرلایه فولادی و پوشش های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت های مختلف تیواوره را نشان می دهد. برای بررسی رفتار خوردگی پوشش ها و آنالیز منحنی های نایکوئیست، یک مدار معادل که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در نظر گرفته شده است. در این مدار معادل R_s مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_{pore} مقاومت حفره در پوشش (مقاومت مسیریابی در پوشش که محل انتقال یون هستند)، R_{ct} مقاومت انتقال بار بین پوشش و زیرلایه، CPE_{coat} عنصر فاز ثابت پوشش (خازن لایه دوگانه پوشش) و CPE_{dl} خازن لایه دوگانه بین زیرلایه و پوشش می باشد که مقادیر آن ها را می توان در جدول ۴ مشاهده کرد. در پدیده های الکتروشیمیایی به دلیل مورفولوژی سطحی و زبری سطح، عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین خازن ها می شود و نشان دهنده انحراف رفتار ظرفیت از حالت ایده آل است [۲۱]. با توجه به شکل ۹، تمام منحنی ها دارای شکل مشابه نیم دایره اما با اندازه های مختلف هستند. گزارش شده است که قطر نیم دایره با مقاومت به خوردگی پوشش ها ارتباط مستقیم دارد و پوشش با مقاومت به خوردگی بالا نمودار نایکوئیست با قطر نیم دایره بزرگتری نیز از خود نشان می دهد [۲۴]. با توجه به جدول ۴، مقاومت انتقال بار برای پوشش های الکترولس نیکل- فسفر در غلظت های ۱، ۲ و ۳ بیشتر از زیرلایه فولادی است



شکل ۹- منحنی های نایکوئیست بدست آمده از آزمایشات خوردگی امپدانس در محلول ۳/۵ wt% NaCl و در شرایط مدار باز برای زیرلایه فولادی و پوشش های الکتروکاتالیز نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت های مختلف تیواوره.

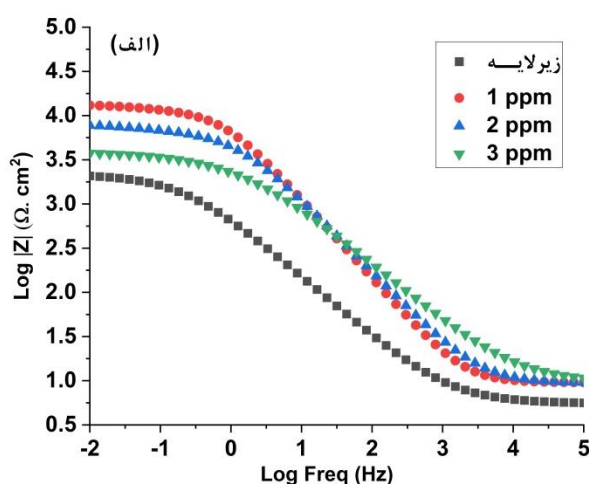


شکل ۱۰- مدار معادل طراحی شده برای آنالیز کمی نتایج طیف سنجی امپدانس (الف) زیرلایه فولادی (ب) پوشش های الکتروکاتالیز.

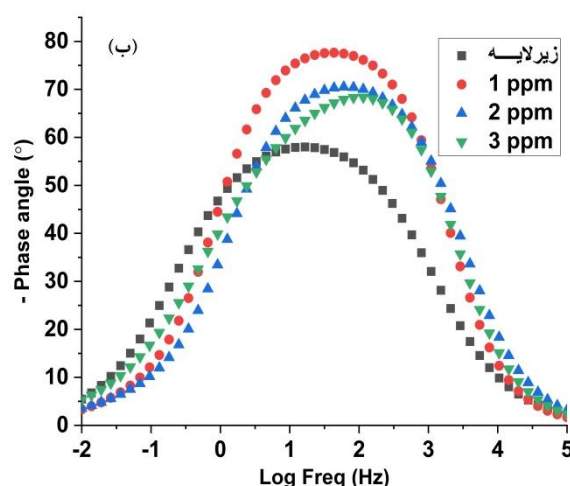
جدول ۴- پارامترهای آزمایش خوردگی امپدانس در محلول ۳/۵ wt% NaCl برای نمونه فولادی و پوشش های الکتروکاتالیز نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت های مختلف تیواوره

	زیرلایه	۱ ppm تیواوره	۲ ppm تیواوره	۳ ppm تیواوره
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۷	۹/۵۱	۹/۴۲۷	۱۵/۱۷
$\text{CPE-T}_{\text{coat}} (\Omega^{-1} \text{S}^n \text{cm}^{-2})$	—	۲/۱۰۲۴E-۵	۲/۸۱۹۵E-۵	۶/۳۴۴۷E-۵
$\text{CPE-P}_{\text{coat}}$	—	۰/۹۰۳۹۴	۰/۸۳۶۱۷	۰/۶۷۱۹۷
$R_{\text{pore}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	۱۰۵۴۲	۶۳۳۴	۳۲۶۲
$\text{CPE-T}_{\text{dl}} (\Omega^{-1} \text{S}^n \text{cm}^{-2})$	۰/۰۰۰۳۶	۰/۰۰۰۴۱۷	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۱۱
CPE-T_{dl}	۰/۷	۰/۵۵۰۵۴	۰/۵	۰/۵
$R_{\text{ct}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	۲۱۸۵	۳۱۵۱	۱۸۵۹	۶۲۵/۳

بر اساس اطلاعات ارائه شده در شکل ۱۱ ب، نمودار زاویه-فاز نشان دهنده وجود یک ثابت زمانی واحد برای زیرلایه بدون پوشش است. با این حال، برای پوشش‌های نیکل - فسفر نشان دهنده، دو ثابت زمانی که با هم همپوشانی دارند، می‌باشد. یک ثابت زمانی مربوط به فصل مشترک الکترولیت / پوشش و ثابت زمانی دیگر مربوط به فصل مشترک پوشش / زیرلایه می‌باشد. این مشاهدات مدار معادل طراحی شده برای برازش نمودارهای نایکوئیست را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که پوشش‌های نیکل - فسفر بدست آمده از حمام حاوی ۱ ppm تیواوره با حداکثر مقدار زاویه فاز حدود ۸۰ درجه بالاترین مقاومت در برابر خوردگی را دارند.



علاوه بر داده‌های نایکوئیست، نمودارهای باد شکل ۱۱ الف و زاویه-فاز شکل ۱۱ ب نیز روند مشاهده شده در مقاومت به خوردگی پوشش‌های تولید شده را تأیید کردند. همانطور که در شکل ۱۱ الف نشان داده شده است، اعمال یک لایه پوشش نیکل - فسفر بر زیرلایه فولادی، مقدار (بزرگی) امپدانس ($\log |Z|$) را در برابر با $\log f = -2$ از $3/25 \Omega.cm^2$ به $3/55 \Omega.cm^2$ افزایش داد. علاوه بر این، در بین پوشش‌های اعمال شده، پوشش الکترولس نیکل - فسفر اعمال شده از حمام حاوی ۱ ppm تیواوره بالاترین مقدار امپدانس $4/10 \Omega.cm^2$ را نشان داد که بالاتر از مقدار مربوطه به دست آمده برای دیگر پوشش‌ها بود.



شکل ۱۱- منحنی‌های (الف) باد (ب) زاویه - فاز بدست آمده از آزمایشات طیف سنجی امپدانس در محلول ۳/۵ wt% NaCl و در شرایط مدار باز برای زیرلایه فولادی و پوشش‌های الکترولس نیکل- فسفر اعمال شده با غلظت‌های مختلف تیواوره.

الکترولس به جای سرب استفاده کرد. همچنین مشاهده شد که غلظت تیواوره در محلول الکترولس بر پایداری محلول، سرعت تشکیل پوشش، زیرساختار و خواص خوردگی پوشش‌ها تأثیرگذار هستند. محلول حاوی ۱ ppm بیشترین سرعت پوشش‌دهی را داشت که با افزایش غلظت تیواوره به ۳ ppm سرعت پوشش‌دهی افت پیدا کرد. همچنین

نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش‌های نیکل - فسفر از حمام الکترولس با پایداری بالا بر زیرلایه فولادی اعمال شدند. در غلظت ۰/۷ ppm تیواوره محلول بعد از ۱۰ دقیقه تجزیه شد اما محلول حاوی ۱-۳ ppm تیواوره محلول الکترولس پایدار بود. بنابراین از تیواوره می‌توان به عنوان پایدار کننده حمام

تیواوره ساختار آمورف و بیشترین مقاومت به خوردگی را داشت. در حالی که پوشش بدست آمده از محلول حاوی ۳ ppm تیواوره ساختار کاملاً کریستالی و کمترین مقدار مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد.

افزایش غلظت تیواوره در محلول الکترولس موجب کاهش میزان فسفر موجود در پوشش‌ها شد که این موضوع بر ساختار کریستالوگرافی و خواص خوردگی پوشش‌ها تأثیرگذار بود. پوشش اعمال شده از محلول حاوی ۱ ppm

مراجع

- [1] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review, *Journal of alloys and compounds*, 571 (2013) 183-204.
- [2] I.A. Shozib, A. Ahmad, A.M. Abdul-Rani, M. Beheshti, A.A.A. Aliyu, A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods, *Corrosion Reviews*, 40 (2022) 1-37.
- [3] W.-J. Cheong, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit, *Applied Surface Science*, 229 (2004) 282-300.
- [4] M.E. Touhami, E. Chassaing, M. Cherkaoui, Modelisation of Ni-P electroless deposition in ammoniacal solutions, *Electrochimica acta*, 48 (2003) 3651-3658.
- [5] I. Baskaran, T.S. Narayanan, A. Stephen, Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits, *Materials chemistry and physics*, 99 (2006) 117-126.
- [6] X. Yin, L. Hong, B.H. Chen, Role of a Pb^{2+} stabilizer in the electroless nickel plating system: A theoretical exploration, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 10919-10929.
- [7] Z. Xiao, W. Wang, L. Ye, Y. Sha, S. Tu, Effect of Cd^{2+} as a stabilizer in the electroless nickel plating system. *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 5008-5011.
- [8] C.H. Chen, B.H. Chen, L. Hong, Role of Cu^{2+} as an Additive in an Electroless Nickel- Phosphorus Plating System: A Stabilizer or a Codeposit?. *Chemistry of materials*, 18(2006) 2959-2968.
- [9] A.O. Gezerman, B.D. Çorbacıoğlu, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, and thioglycolic acid in an electroless nickel-plating bath, *Journal of Chemistry*, 12 (2015) 1-11 .
- [10] V. Genova, L. Paglia, G. Pulci, G., Pedrizzetti, A. Pranzetti, M. Romanelli, F. Marra, Medium and High Phosphorous Ni-P Coatings Obtained via an Electroless Approach: Optimization of Solution Formulation and Characterization of Coatings. *Coatings*, 13(2023), 1490-1513.
- [11] K.-L. Lin, J.-W. Hwang, Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel, *Materials Chemistry and Physics*, 76 (2002) 204-211.
- [12] H. Xu, J. Brito, O.A. Sadik, Mechanism of stabilizer acceleration in electroless nickel at wirebond substrates, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003) 816-822.
- [13] K.H. Krishnan, S. John, K. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, P. Kavimani, An overall aspect of electroless Ni-P depositions—A review article, *Metallurgical and materials transactions A*, 37 (2006) 1917-1926.
- [14] A. Zarebidaki, S. Allahkaram, T. Rabizadeh, Pretreatment effect on the properties of electroless nano-crystalline nickel phosphorous coating, *The Progress in Color, Colorants and Coatings*, 3 (2010) 47-57.
- [15] S. Ankita, A.K. Singh, Corrosion and wear resistance study of Ni-P and Ni-P-PTFE nanocomposite coatings, *Central European Journal of Engineering*, 1 (2011) 234-243.
- [16] G. Zhou, C.Y. Chen, L. Li, Z. Tao, W. He, C.P. Wong, Effect of $MnSO_4$ on the deposition of electroless nickel phosphorus and its mechanism. *Electrochimica Acta*, 127 (2014) 276-282.
- [17] A. Bai, P.-Y. Chuang, C.-C. Hu, The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media, *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003) 93-100.
- [18] T. Mimani, S. Mayanna, The effect of microstructure on the corrosion behaviour of electroless Ni-P alloys in acidic media, *surface and coatings technology*, 79 (1996) 246-251.
- [19] T. Rabizadeh, A. Matin Javid, M. Kazemi, N. Vahedian Khezerlou, H. Ghanbari, Investigating the potential of casein as a sustainable material in inhibiting the corrosion of aluminum in hydrochloric acid. *Materials and Corrosion*, 74 (2023) 1521-1534.
- [20] J. Balaraju, T. Sankara Narayanan, S. Seshadri, Evaluation of the corrosion resistance

of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy, Journal of solid state electrochemistry, 5 (2001) 334-338.

[21] A. Farzaneh, M. Ehteshamzadeh, M. Mohammadi, Corrosion performance of the electroless Ni-P coatings prepared in different conditions and optimized by the Taguchi method, Journal of Applied Electrochemistry, 41 (2011) 19-27.

[22] H.-P. Liu, N. Li, S.-F. Bi, D.-Y. Li, Z.-L. Zou, Effect of organic additives on the corrosion resistance properties of electroless nickel deposits, Thin solid films, 516 (2008) 1883-1889.

[23] W. Wu, J. Liu, N. Miao, J. Jiang, Y. Zhang, L. Zhang, N. Yuan, Q. Wang, L. Tang, Influence of thiourea on electroless Ni-P films deposited on silicon substrates, Journal of

Materials Science: Materials in Electronics, 30 (2019) 7717-7724.

[24] O. Fayyaz, A. Khan, R. Shakoore, A. Hasan, M.M. Yusuf, M. Montemor, S. Rasul, K. Khan, M. Faruque, P.C. Okonkwo, Enhancement of mechanical and corrosion resistance properties of electrodeposited Ni-P-TiC composite coatings, Scientific reports, 11 (2021) 5327.