



Electroless Nickel Phosphorous: una visión global

N Gomes, Octavio Andrés González Estrada, A Pertuz-Comas

► To cite this version:

N Gomes, Octavio Andrés González Estrada, A Pertuz-Comas. Electroless Nickel Phosphorous: una visión global. Revista UIS Ingenierías, 2019, 18, pp.173 - 192. 10.18273/revuin.v18n4-2019016 . hal-02306246

HAL Id: hal-02306246

<https://hal.science/hal-02306246>

Submitted on 4 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Electroless Nickel Phosphorous: una visión global

Electroless Nickel Phosphorous: a global visión

Nelson Gomes ¹, Octavio Andrés González-Estrada ², Alberto Pertuz ³

¹ Unidad de control y gestión de desechos químicos (Ucgdq), Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela. Orcid: 0000-0003-4306-0540. Correo electrónico: bureta2001@hotmail.com

² Grupo de investigaciones en corrosión (GIC), Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Industrial de Santander, Colombia. Orcid: 0000-0002-2778-3389. Correo electrónico: agonzale@saber.uis.edu.co

³ Grupo de investigación en energía y medio ambiente (Giema), Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Industrial de Santander, Colombia. Orcid: 0000-0002-9130-6528. Correo electrónico: apertuzc@uis.edu.co

Recibido: 27 febrero, 2019. Aceptado: 25 agosto, 2019. Versión final: 19 septiembre, 2019.

Resumen

El recubrimiento Electroless Nickel-Phosphorus (ENP) es un material usado en sectores industriales como el automotriz, aeronáutico, petróleo y petroquímica, aeroespacial, entre otros; debido a la gran variedad de propiedades que ofrece para la protección de sustratos metálicos y no metálicos, entre las que destacan su alta resistencia a la corrosión y al desgaste (abrasión, fricción y erosión), además de su gran dureza y lubricidad, que lo hacen altamente competitivo respecto a otros tipos de recubrimientos como el cromado o níquel electrodepositado. En el presente trabajo se expone una amplia descripción sobre la técnica ENP, destacando las diferentes propiedades fisicoquímicas que exhibe dicho recubrimiento.

Palabras clave: protección anticorrosiva; fosfuros de níquel; tratamiento térmico; propiedades fisicoquímicas.

Abstract

Electroless Nickel-Phosphorus (ENP) coating is a material used in industrial sectors such as automotive, aeronautics, petroleum and petrochemical, aerospace, among others; due to the great variety of properties it offers for the protection of metallic and non-metallic substrates, among which stand out its high resistance to corrosion and wear (abrasion, friction and erosion), in addition to its great hardness and lubricity, which make it highly competitive with other types of coatings such as chromium plating or electrodeposited nickel. In the present work, an extensive description of the ENP technique is presented, highlighting the different physicochemical properties exhibited by this coating.

Keywords: anticorrosive protection; nickel phosphides; heat treatment; physicochemical properties.

1. Introducción

Los fosfuros de níquel son usados en el campo de la metalurgia, en un tipo de recubrimiento metálico denominado *Electroless Nickel Phosphorus* (ENP), el cual puede ser aplicado sobre diversos tipos de metales y aleaciones. Este tipo de recubrimiento es obtenido mediante la técnica denominada Deposición Química no Electrolítica, producido una mezcla de níquel y fósforo en diversas proporciones. El contenido de fósforo juega

un papel fundamental en las propiedades finales de la capa depositada, entre las cuales se puede mencionar la protección anticorrosiva de piezas metálicas, resistencia al desgaste y dureza [1]. El recubrimiento es aplicado industrialmente a piezas nuevas o usadas para:

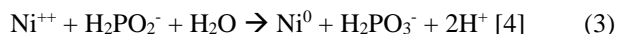
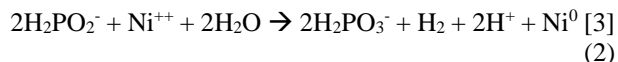
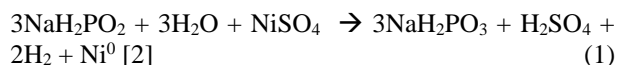
- Ofrecer una protección contra la corrosión, el desgaste y la erosión/corrosión de la superficie metálica.

- Reemplazar directamente al Cromo Duro o el termorociado, cuando exista la posibilidad o haya experiencia previa de que la pieza pueda desconcharse.
- Restauración de medidas (sea por uso o error de mecanizado).
- Corrección de daños ocasionados por golpes o desprendimientos de capa de áreas previamente revestidas.

El ENP se puede depositar a partir de baños químicos alcalinos o ácidos. Los baños alcalinos se utilizan para aplicaciones a baja temperatura ($< 60^\circ\text{C}$), pero debido a su baja velocidad de deposición, no son prácticos industrialmente. Los baños ácidos, por el contrario, permiten usar una mayor temperatura, con lo que se puede lograr una mayor velocidad de deposición y con mayor resistencia a la corrosión, al desgaste y a la erosión/corrosión. Es por ello que estos últimos son los que se utilizan para la protección y reconstrucción de componentes críticos (con énfasis en partes de equipos) o para la protección de piezas que estén sometidas a ambientes agresivos [1]. La técnica de deposición química no electrolítica se define como un método autocatalítico que consiste en la reducción de iones metálicos en solución y la deposición de una película metálica con un espesor específico. Se diferencia del proceso de electrodeposición convencional en que no se usa corriente eléctrica para reducir los iones metálicos, sino que en su lugar se emplea un agente reductor (ver Figura 1). La capa resultante es un co-depósito formado por el metal y un elemento no metálico proveniente del agente reductor empleado. Como elementos no metálicos se usan únicamente dos: fósforo y boro. Los metales más usados para la deposición son el níquel, cobre, cobalto, molibdeno, tungsteno, rodio, rutenio, platino, paladio e iridio, además de combinaciones de estos para un mismo recubrimiento [1].

Para el caso del recubrimiento ENP, donde se usan los elementos níquel y fósforo para la deposición, han sido planteadas por diferentes investigadores varias

ecuaciones químicas en las cuales detallan su visión de cómo es el proceso de óxido-reducción que puede estar ocurriendo sobre el sustrato a ser recubierto, por ejemplo:



En todos los casos se explica la formación del níquel metálico, presentando leves diferencias en cuanto a la transformación que puede sufrir el hidrógeno, estableciendo que puede permanecer en el medio como un catión H^+ o ganar electrones y convertirse en hidrógeno gaseoso, saliendo así el medio de reacción. Como se detallará en apartados posteriores, ambos procesos se dan en simultáneo.

El presente trabajo se enfocará en los aspectos históricos y técnicos relacionados a los recubrimientos electroless Nickel-Phosphorous, destacando la relación de sus propiedades físicas y químicas con su estructura cristalográfica antes y después de ser tratado térmicamente.

2. Marco histórico

La primera vez que fue reportada la reducción de iones níquel por la acción de hipofosfito de sodio fue en 1846 por Wurtz [5], quien realizó experimentos usando diversas combinaciones de hipofosfito con metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición. Wurtz descubrió que al calentar a 100°C una solución acuosa de hipofosfito de níquel ocurría una reacción química violenta con la generación de una gran cantidad de gas hidrógeno y la formación de polvo gris oscuro, el cual fue asumido como una mezcla de níquel metálico y óxido de níquel (ver Figura 2).

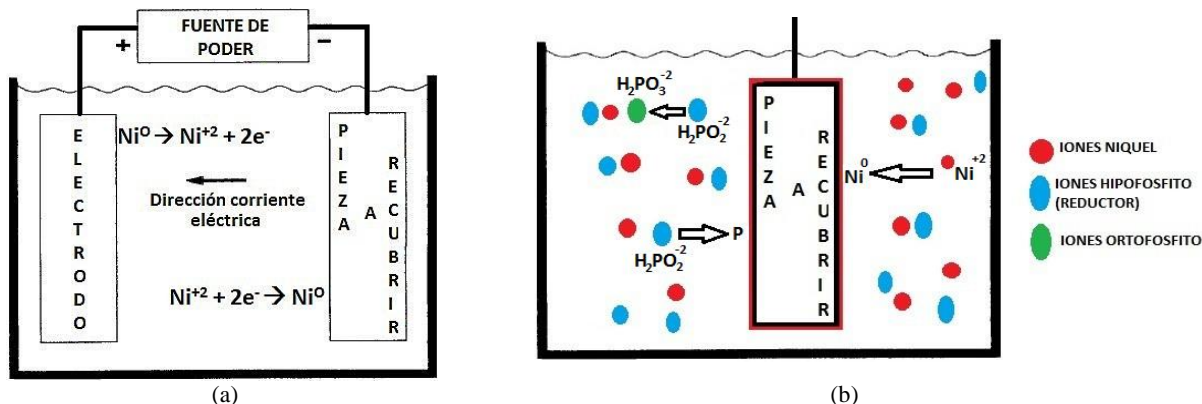


Figura 1. Procesos de recubrimiento metálico más comunes. (a) Electrodeposición, (b) Deposición no electrolítica. Fuente: elaboración propia.

La primera vez que fue reportada la reducción de iones níquel por la acción de hipofosfito de sodio fue en 1846 por Wurtz [5], quien realizó experimentos usando diversas combinaciones de hipofosfito con metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición. Wurtz descubrió que al calentar a 100°C una solución acuosa de hipofosfito de níquel ocurría una reacción química violenta con la generación de una gran cantidad de gas hidrógeno y la formación de polvo gris oscuro, el cual fue asumido como una mezcla de níquel metálico y óxido de níquel (ver Figura 2).

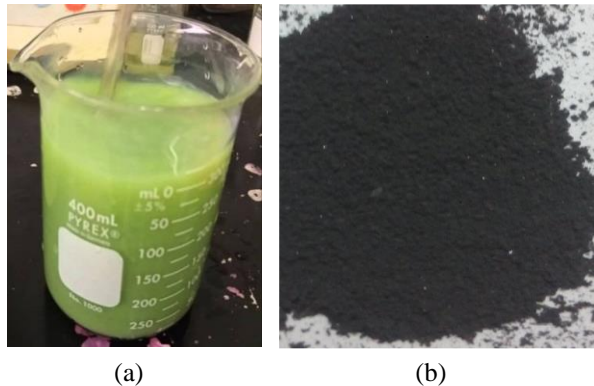


Figura 2. Imágenes del proceso de precipitación del baño ENP: (a) Baño en proceso; (b) Polvo resultante.
Fuente: elaboración Propia

Basándose en el trabajo reportado por Wurtz, Breteau [6] realizó experimentos con soluciones de sulfato de níquel (NiSO_4) e hipofosfito de sodio ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$) a diferentes relaciones de concentración, descubriendo el potencial que posee la reacción para recubrir objetos, al obtener un recubrimiento casi total del envase de vidrio en el cual realizó la reacción, con la precipitación de una pequeña cantidad de sólido gris oscuro. Posteriormente, Breteau probó el sólido obtenido en la reacción para la hidrogenación de fenantrolina en presencia de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$, del mismo modo que lo hacía el paladio metálico en condiciones similares, sin embargo, no obtuvo ningún resultado salvo la oxidación del hipofosfito a fosfito y la generación de grandes cantidades de gas hidrógeno.

La primera patente presentada sobre el proceso fue en 1916 por Roux [7], quien publicó el método como un proceso para producción de depósitos metálicos, en donde planteó el uso de baños alcalinos de citrato de níquel e $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ para el recubrimiento de piezas metálicas y no metálicas, con especial énfasis en sustratos de aluminio. Esta referencia es también la primera en la que se reporta el uso de baños alcalinos para la deposición de níquel, ya que los trabajos previos fueron realizados en condiciones de pH neutro.

Luego de una pausa, los recubrimientos de níquel e hipofosfito volvieron a ser reportados en tres trabajos publicados en 1931. Scholder y Heckel [8-9] investigaron la exposición del hipofosfito de sodio a sales de níquel y de cobalto, a diferentes condiciones de pH. Luego Pall y Friederici [10] publicaron un trabajo similar en el que investigaron el efecto del $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ sobre sales de níquel. Ambos grupos de investigadores fueron los primeros en reportar que la composición del precipitado producido, así como también el recubrimiento formado, no era exclusivamente de níquel metálico, sino que también tenía una importante cantidad de fósforo en su composición (entre 10% y 14 % en peso), con lo cual introducen la presencia de fosfuros de níquel en el proceso como resultado de la reducción con hipofosfito de sodio. Los investigadores reportaron que en los diversos experimentos realizados obtuvieron diferentes tipos de fosfuros como, por ejemplo, el Ni_3P , Ni_7P_2 , Ni_5P_2 , entre otros, adicionalmente corroboraron que junto a los fosfuros se produce también níquel metálico.

El mayor auge para la técnica se produjo en 1946 cuando Brenner y Riddell [11], reportaron el primer método estable de recubrimiento de metales que no requería el uso de electricidad, el cual se basaba en sumergir la pieza metálica en un baño de NiCl_2 y NaH_2PO_2 a un intervalo de pH de 8 a 9 y temperatura de 90 °C. Curiosamente, dichos investigadores optaron por el recubrimiento en medios alcalinos a pesar de que sus predecesores emplearon medios neutros, conociéndose hoy en día como Electroless Nickel Plating,- ENP, un descubrimiento accidental de los autores, quienes para el momento se encontraban trabajando en el desarrollo de una técnica de electrodeposición de aleaciones de níquel y tungsteno a partir de baños de citrato e hipofosfito. Durante el proceso emplearon un tubo de acero como cátodo y un ánodo de níquel, esperando que la superficie del tubo se recubriera, sin embargo, el tubo se recubrió nada más por dentro. Los autores consideraron que durante el proceso se produjo una reducción química al mismo tiempo que el proceso de electrodeposición. Brenner y Riddell fueron los primeros en hablar acerca del carácter catalítico en este proceso, catalogándolo como un paso fundamental en la generación del depósito. El desarrollo de la técnica tuvo un impulso significativo gracias al interés de varias industrias en resolver problemas de corrosión, siendo de las más decisivas la General American Transportation Corporation – G.A.T.C, interesada en mejorar la protección interna de tanques de acero usados en el transporte de soda cáustica, que para la época representaba un problema de seguridad química debido a lo poco eficiente que era el níquel electrodepositado como protección contra la corrosión.

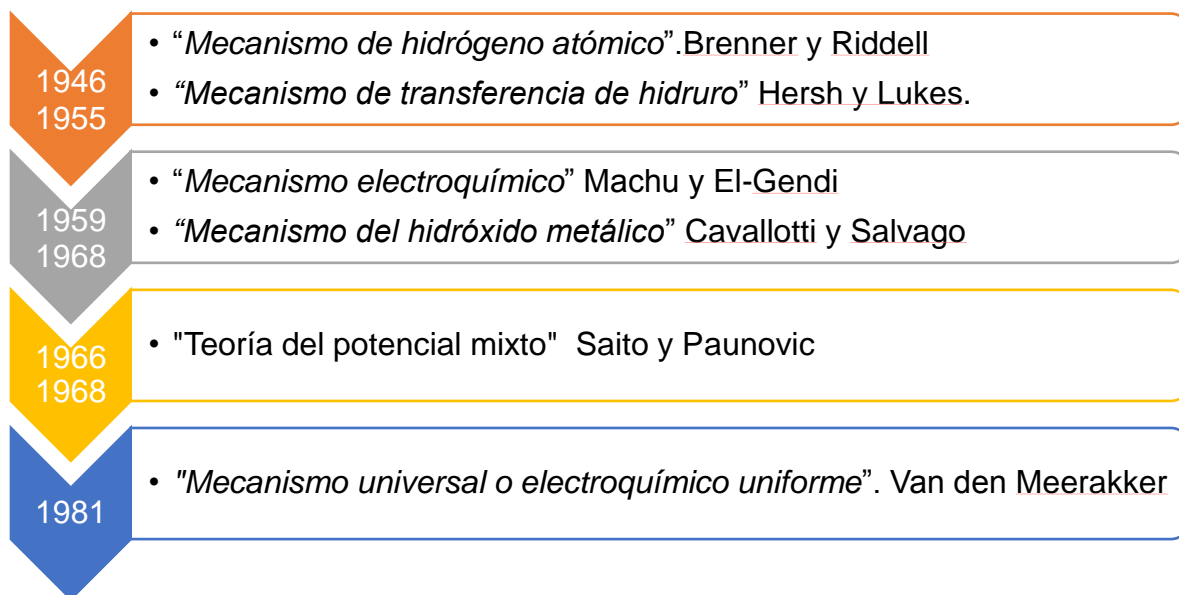


Figura 3. Infografía sobre resumen histórico de las investigaciones más importantes en el mecanismo de reacción del ENP. Fuente: elaboración propia.

De la investigación y desarrollo realizado en el tema, desarrollado por la G.A.T.C, se publica la primera fórmula de ENP comercial bajo la denominación comercial *Kanigen*. [12-13].

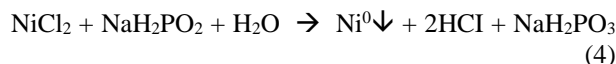
2.1. Mecanismos de reacción propuestos

En cuanto al mecanismo de reacción mediante el cual ocurre el proceso de deposición ENP, se han planteado varias teorías, publicándose 6 grandes mecanismos, los cuales se resumen en la Figura 3.

2.2. Mecanismos de reacción propuestos

En cuanto al mecanismo de reacción mediante el cual ocurre el proceso de deposición ENP, se han planteado varias teorías, publicándose 6 grandes mecanismos, los cuales se resumen en la Figura 3.

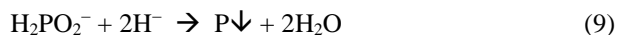
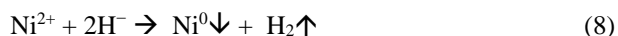
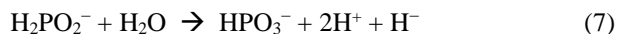
El primer mecanismo fue propuesto por Brenner y Riddell [11] denominado Mecanismo de hidrógeno atómico. Los autores plantearon las siguientes ecuaciones como la base para explicar la formación de níquel metálico y la generación de gas hidrógeno:



En este mecanismo, se propone que el hidrógeno gaseoso (6) es el responsable de la reducción de los iones níquel a níquel metálico (4), al absorberse en la superficie

catalíticamente activa del sustrato a recubrir y ceder electrones a los iones níquel del baño (5), completando así la deposición metálica. Este mecanismo no logra explicar la presencia de fósforo en la superficie el recubrimiento.

El mecanismo de transferencia de hidruro planteado por primera vez en 1955 por Hersh [14], el cual fue posteriormente modificado en 1964 por Lukes [15]. Las ecuaciones químicas planteadas por los autores para este mecanismo se detallan a continuación:

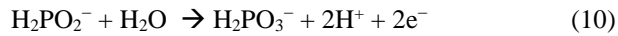


A diferencia del mecanismo de Brenner y Riedel, este plantea que la reducción de iones níquel (8) y de hipofosfito (9) a níquel metálico y fósforo respectivamente, es debido a la presencia de iones hidruro formados de la oxidación de iones hipofosfito debido al agua del medio de reacción sobre la superficie a recubrir. Además, considera la presencia de ortofosfito (HPO_3^-) en el medio de reacción como un subproducto del proceso (7).

Posteriormente, en 1959 Machu y El-Gendi [16] plantean el “Mecanismo electroquímico”, el cual es una modificación del mecanismo planteado por Brenner y Riedel [17]. El mismo plantea que la reducción del níquel se da por un proceso electrolítico donde especies de “células” locales, localizadas sobre la superficie

catalítica y que llevan a cabo el proceso de óxido-reducción por medio de reacciones anódicas (10), en donde se genera oxidación parcial de hipofosfito a ortofosfito con la liberación de 2 electrones que son captados por la reacción catódica (11-13), donde ocurre la formación del recubrimiento por precipitación de níquel y fósforo sobre el sustrato. Las ecuaciones químicas planteadas por los autores son las siguientes:

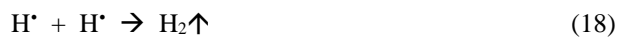
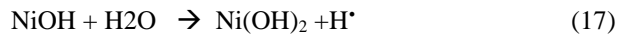
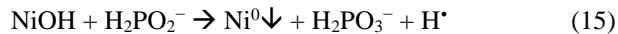
Reacción anódica:



Reacciones catódicas:



El cuarto mecanismo fue propuesto por Cavallotti y Salvago [18] en 1968, el cual fue conocido como “Mecanismo del hidróxido metálico”. En esta propuesta, los autores plantean que el níquel en solución (17) formaba un hidróxido de níquel a partir de los aniones hidroxilo, provenientes de la descomposición del agua. Estos compuestos de níquel serían los responsables de la aparición de níquel y fósforo en el recubrimiento (15-16), así como también la generación de gas hidrógeno durante el proceso (18). Las ecuaciones químicas planteadas por los autores se presentan a continuación:



Posteriormente, se publicó la teoría del potencial mixto de Saito [19] y Paunovic [20], entre 1966 y 1968, a objeto de explicar las diferentes reacciones químicas ocurridas en el ENP. Esta teoría es la base de la electroquímica moderna y es usada para explicar fenómenos como la corrosión. Dicha teoría plantea que los procesos de naturaleza electroquímica involucran una transferencia de cargas eléctricas entre zonas anódicas y catódicas, además de establecer que los procesos en ambas zonas se dan igual velocidad sobre la superficie metálica. Esta teoría es una versión más detallada del mecanismo electroquímico planteado por Machu y El-Gendi.

Cada uno de los mecanismos descritos hasta el momento, explica uno o más fenómenos observados para una formulación de baño de deposición y en diferentes condiciones de proceso. En 1981, Van den Meerakker [21] En 1981, Van den Meerakker [21] presentó una

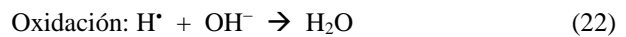
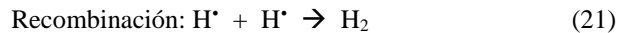
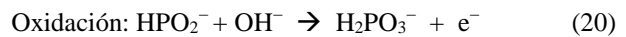
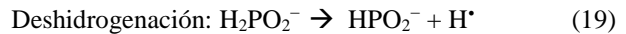
teoría que hasta la fecha es la que posee más aceptación en el campo, denominada “Mecanismo universal o mecanismo electroquímico uniforme”. El autor plantea que todos los procesos del método electroless, tanto de níquel como de otros metales (cobalto, molibdeno, hierro, entre otros), presentan cuatro características resaltantes:

1. Se produce gas hidrógeno durante el proceso.
2. Los metales a depositar generalmente son buenos catalizadores de hidrogenación.
3. Sustancias como la tiourea, actúan como venenos para las reacciones de hidrogenación y se usan como estabilizantes en los baños de recubrimiento.
4. La velocidad de reacción depende fuertemente de la variación del pH, disminuyendo la misma en la medida que el pH cambia de ácido a alcalino.

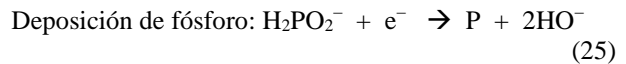
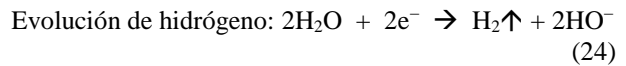
En función de estos cuatro aspectos, el autor plantea dos mecanismos de óxido-reducción, uno para baños realizados con medio alcalino y otro con medio ácido. A continuación se detallan cada uno de ellos:

Medio alcalino:

Proceso anódico

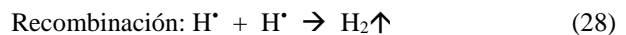
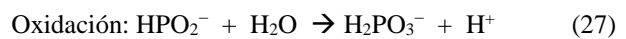
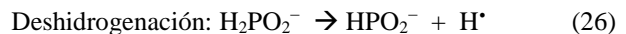


Proceso catódico

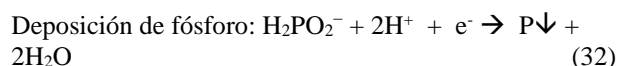


Medio Ácido:

Proceso anódico



Proceso catódico



En el proceso anódico, se produce la oxidación del hipofosfito dando paso al ortofosfito (19-20, 26-27), el cual se considera un veneno para los baños cuando éste sobrepasa concentraciones de 100 g l-1. En el proceso catódico se da la reducción del níquel a su forma metálica y del fósforo a partir del hipofosfito (23,25,30,32). La suma de estos procesos se traduce en la generación de un recubrimiento de níquel y fósforo. El mecanismo unificado toma en cuenta la activación superficial del sustrato y la generación de hidrógeno atómico (21,24,28,31), para explicar el proceso autocatalítico que se da durante la deposición. Este proceso ocurre cuando la superficie a recubrir activa la reacción al generar una reducción selectiva del níquel sobre ésta. La capa en formación genera el mismo efecto catalítico, ayudando a la reducción de más iones del baño y promoviendo el crecimiento de la capa.

2.3. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del ENP

El recubrimiento ENP posee una serie de propiedades que lo hacen idóneo en muchas aplicaciones industriales. En los siguientes apartados hablaremos de propiedades como resistencia anticorrosiva [22]–[28] y las normas ASTM asociadas [29]–[32], magnetismo y conductividad eléctrica [33]–[37], punto de fusión [38], [39], protección contra la fricción y el desgaste [40]–[44], impartir lubricidad [45], [46], incremento de dureza superficial del sustrato [47]–[49], entre otras.

2.3.1. Composición química: Clasificación y propiedades dependientes del contenido de fósforo

Contenido de fósforo: El contenido de fósforo en el recubrimiento tiene un gran efecto sobre sus propiedades y puede variar en un amplio intervalo, dependiendo de la aplicación y el tipo de sustrato, de entre 3% y 13%. En el ámbito industrial, se clasifican los recubrimientos en función de los intervalos de variación del contenido de fósforo como se puede apreciar en la Tabla 1 [36].

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos ENP en función del contenido de fósforo (P).

Clasificación	Contenido de P, %
Fósforo bajo	2 - 5
Fósforo medio	6 - 9
Fósforo alto	10 - 14

Esta clasificación permite poder ubicar el recubrimiento adecuado según el tipo de aplicación que se requiera. Por ejemplo, los recubrimientos de fósforo bajo poseen una mayor dureza y una enorme resistencia al desgaste, mayor resistencia a la temperatura y mayor resistencia a la corrosión en ambientes alcalinos. Entre tanto, los de

fósforo medio resaltan más su acabado brillante, con una buena dureza y resistencia al desgaste, además de una resistencia moderada a la corrosión. Por último, los recubrimientos de fósforo alto destacan por su alta resistencia a la corrosión en diversos ambientes químicos, gran flexibilidad, además de una alta adherencia y difusión en el sustrato.

Resistencia a la corrosión: La resistencia a la corrosión en el ENP es sinónimo de resistencia química o; resistencia al ataque del sustrato metálico. Esta propiedad es una de las más importantes y por la cual es más usado el recubrimiento. La protección anticorrosiva permite, entre otros aspectos, poder disminuir costos al utilizar metales de menor valor como los aceros al carbono en la sustitución de metales como el titanio en aplicaciones químicas industriales como por ejemplo en la industria petroquímica.

El ENP no actúa como un recubrimiento de sacrificio como lo hace el zinc o el cadmio en sustratos de acero, por el contrario funciona como una barrera entre el sustrato y el medio ambiente. Las aplicaciones probadas, en las cuales se ha usado el recubrimiento de fósforo alto sometido a condiciones químicas agresivas son muy variadas, pasando por diferentes familias de productos orgánicos como aldehídos, aminas, cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes, solventes aromáticos y alifáticos, azúcares, otros alimentos y petróleo. Igualmente en compuestos inorgánicos como hidróxidos, ácidos minerales (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), ácido bórico y boratos, cianuros, carbonatos, gases corrosivos (HCN , Cl_2), bromo, CO_2 , CO , vapor de agua, entre otros.

Los ENP de fósforo bajo poseen una excelente estabilidad en ambientes alcalinos concentrados (>50% vol) con elevadas temperaturas. Zeller y Salvati [22], estudiaron el efecto de la corrosión causado por una solución de hidróxido de sodio al 50 % vol, a temperatura ambiente, para los tres tipos de recubrimientos y para el níquel puro. En la Figura 4(a) se puede observar la variación de la velocidad de corrosión para cada uno de los materiales estudiados, siendo el níquel metálico y el ENP de fósforo bajo los que presentaron menor variación de la velocidad de corrosión en el tiempo evaluado. La Figura 4(b) es un esquema planteado por los autores en el cual se observa como ocurre el proceso de protección anticorrosiva del ENP en ambientes alcalinos, donde se plantea que existe una oxidación parcial de las primeras capas de átomos del recubrimiento convirtiéndose en una capa protectora. Los autores apoyan este planteamiento en medidas de Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y de polarización anódica, donde encontraron que la capa de óxido / hidróxido de níquel era más gruesa en la medida en que la superficie es más pura en níquel.

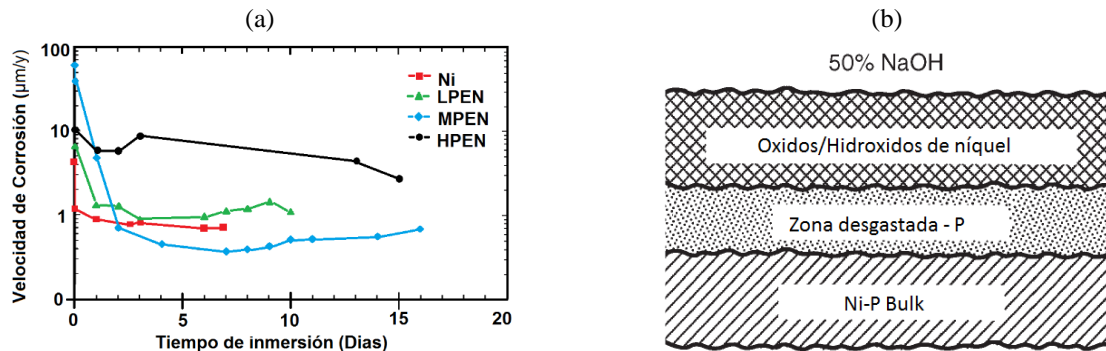


Figura 4. (a) Velocidad de corrosión en función del tiempo; (b) Corte transversal esquemático del recubrimiento durante el ataque químico. Fuente: Zeller [22].

Por el contrario, en medios ácidos concentrados (HCl, HF, H₂S, CO₂, etc) los ENP de fósforo alto tienen una mayor resistencia, presentando una estabilidad en cámara salina superior a las 1000 horas de ensayo. Sun y colaboradores [23], llevaron a cabo un estudio de corrosión sobre tuberías de acero N80 recubiertas con una capa de ENP de fósforo alto de aproximadamente 30 µm de espesor, bajo condiciones químicas extremas (ambiente salinos saturados con CO₂ y H₂S) y temperaturas de 120 °C a 168 y 480 horas.

Como resultado Sun y colaboradores determinaron que el recubrimiento presentó una gran estabilidad a todos los ambientes evaluados, observándose una variación en la velocidad de corrosión para CO₂ fue de 0,0036 mm año⁻¹, para H₂S 0,0705 mm año⁻¹ y para el sistema CO₂-H₂S fue de 0,0894 mm año⁻¹. También detectaron puntos de corrosión localizada por debajo del recubrimiento, los cuales se formaron a partir de los microporos que poseía el recubrimiento y que conectaban el exterior con el sustrato. En base a esta observación, plantearon un modelo esquemático para explicar la formación de dichos puntos de corrosión y su relación con la microporosidad.

El trabajo de Zeller y Salvati, así como el de Sun y colaboradores, confirman la estrecha relación que existe entre la porosidad del recubrimiento y su resistencia a la corrosión, lo cual se debe a que el ENP tiene un comportamiento químico más noble que materiales como el acero o el aluminio, por lo que resulta más importante el aspecto físico, es decir la presencia de poros que conecten el sustrato con el medio ambiente y que puedan causar corrosión localizada, pérdida parcial del sustrato y comprometan la adherencia del recubrimiento. Por lo tanto, la evaluación cuantitativa de la resistencia corrosiva mediante procedimientos normados como el de cámara salina o la técnica “Corrodokote” [29]–[31], que estima indirectamente la presencia de poros conectados al sustrato, es fundamental para el control de calidad del recubrimiento, considerando además la importancia del espesor de capa en la estabilidad de la protección

anticorrosiva, es por ello que para aplicaciones industriales se utilizan espesores de entre 50 µm a 100 µm para garantizar un aislamiento completo del sustrato.

Cualitativamente, se puede detectar fácilmente la presencia de los poros mencionados con anterioridad empleando técnicas colorimétricas como las planteadas en la norma ASTM B733 [32]. En los sustratos de base hierro, se recomiendan tres pruebas: Pruebas de Ferroxy, prueba de agua hirviendo y prueba de agua aireada. En el caso de sustratos con base aluminio se recomienda la prueba de rojo de alizarina y en sustratos con base cobre, plantean la prueba de ferrocianuro. Los resultados en todas las pruebas son puntos de un color específico característico, los cuales revelan la ubicación de los poros en la superficie del recubrimiento, debido a la reacción química del sustrato con el reactivo de la prueba.

Magnetismo y conductividad eléctrica: Las propiedades magnéticas del níquel fosforado tienen una fuerte dependencia con respecto al contenido de fósforo [33]–[36]. La norma ASTM B733 [32], en su anexo X.4, muestra un gráfico (ver Figura 5(a)) en el cual se representa el porcentaje en peso de fósforo con respecto a la respuesta magnética, para recubrimientos sin tratamiento térmico. Se puede observar claramente una tendencia al ferromagnetismo en recubrimientos con concentración de P inferior a 5 % y a partir de 8 %, se considera al ENP como un material no magnético. De hecho, es tan significativo esta última condición, que uno de los principales usos que se le da al recubrimiento es en la fabricación de discos duros para computadoras, siendo usado como base en los discos de aluminio (12-13 % P) para soportar la fina película magnética empleada en el almacenamiento de datos en los discos.

En la Figura 5(a), también se desprende que el ferromagnetismo en el recubrimiento está relacionado directamente con la pureza del níquel en este, mientras menos cantidad de fósforo exista en la capa, más se parecerá al níquel metálico el cual es un material ferromagnético por naturaleza.

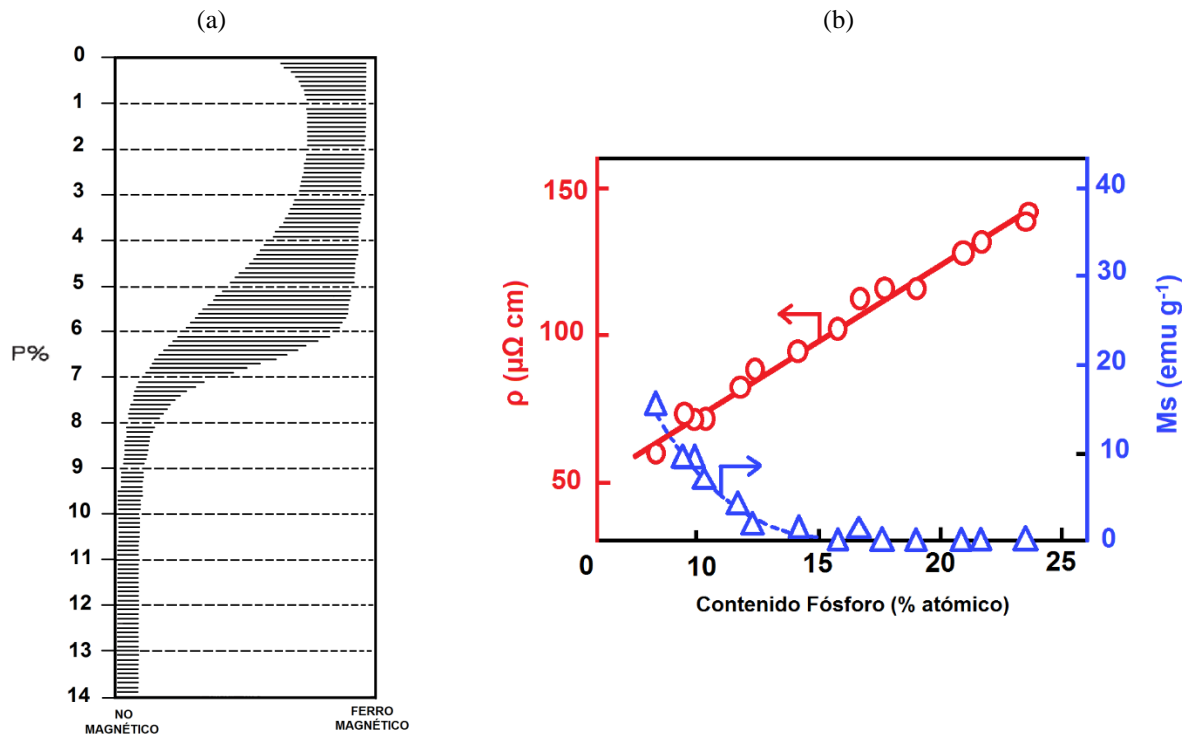


Figura 5. (a) Variación de la propiedad magnética del recubrimiento ENP con respecto al contenido de fósforo.

Fuente: ASTM [32]; (b) Variación de la resistividad eléctrica y la magnetización del recubrimiento ENP con respecto al contenido de fósforo. Fuente: Osaka [36].

Esta propiedad exhibida por los recubrimientos de fósforo alto se debe al carácter amorfo del mismo, que incluso mantiene esta característica bajo calentamientos de 250 °C en cortos períodos de tiempo. Sin embargo, como se hablará más adelante en el apartado sobre microestructura y metalografía, una vez que se forman cristales de fosfuro de níquel y de níquel metálico, el material muestra nuevamente propiedades ferromagnéticas debido a la aparición de los cristales de níquel.

Osaka y colaboradores [36], estudiaron tanto la variación en las propiedades magnéticas del recubrimiento como en la resistividad eléctrica. Realizaron la medida de la resistividad eléctrica (ρ) y del magnetismo por saturación (M_s) de recubrimientos con contenidos atómicos de fósforo desde 2 % hasta 24%, obteniendo el gráfico mostrado en la Figura 5(b).

El níquel metálico puro posee una resistividad de 6 $\mu\text{ohm-cm}$ mientras que el ENP con un 2 % at. de fósforo es de 30 $\mu\text{ohm-cm}$ y para un recubrimiento a 24 % at, el valor aumenta significativamente a 110 $\mu\text{ohm-cm}$. Los autores demostraron que el aumento en la resistencia al paso de la electricidad es directamente proporcional al incremento en el contenido de fósforo, debido al cambio en el carácter amorfo en el ENP. En cuanto al

magnetismo, corroboraron la tendencia que tiene esta propiedad a desaparecer con el aumento en el contenido de fósforo. Ambos resultados sugieren que, en la medida que el recubrimiento posee una mayor pureza de níquel, su comportamiento se asemejara más a este último.

Al igual que para el magnetismo, la resistividad eléctrica disminuye considerablemente con el tratamiento térmico del recubrimiento tal como lo reporta Tulsí [37], quien realizó mediciones de resistividad antes y después del tratamiento térmico a 400 °C por una hora, en recubrimientos con diferente contenido de fósforo. Dicho autor reportó que para valores de 6-7% en P, el valor de la resistencia era de 52-68 $\mu\text{ohm-cm}$ y disminuyó a 30 $\mu\text{ohm-cm}$ luego del tratamiento. También reportó para un recubrimiento de 11% en P, un valor de 105 $\mu\text{ohm-cm}$ antes del tratamiento y 50 $\mu\text{ohm-cm}$ después. En este caso también se considera que la disminución en la resistividad se debe a la formación de los cristales de níquel metálico en el recubrimiento.

Punto de fusión: El punto de fusión es una propiedad que es afectada por el contenido de fósforo. El efecto que se produce es una disminución progresiva con respecto al aumento del porcentaje en peso de P. La Figura 6(a) ilustra dicho proceso en un gráfico de temperatura versus %P. El níquel puro posee un punto de fusión de 1455 °C

y la disminución de la temperatura se da hasta una concentración del 11 %, correspondiente a una temperatura de 880 °C, a partir de este punto ocurre un aumento de la temperatura. Este comportamiento indica que la temperatura de 880 °C representa el punto eutéctico para el ENP, que no es otra cosa que la temperatura más baja a la cual puede fundir la mezcla de níquel con fósforo. La Figura 6(b), corresponde al diagrama de fases del ENP, en el cual se puede observar que coincide dicho punto eutéctico con el reportado en el

Una característica de gran importancia en las aplicaciones del ENP es la capacidad de poder controlar el espesor de la capa y de producir depósitos con un grado muy alto de uniformidad. Es especialmente útil para el caso de piezas de forma irregular o con geometrías complejas como por ejemplo roscas o válvulas, siendo una ventaja con respecto a otras técnicas de recubrimiento como el níquel electrolítico o el cromo

reporte técnico NACE – 6A287 [38].

Densidad y uniformidad en el espesor del recubrimiento: La densidad del recubrimiento ENP disminuye proporcionalmente con el aumento del contenido de fósforo como se puede observar en la Figura 7. La densidad del níquel puro es de 8,9 g cm⁻³. A partir de un 2,5% en P con una densidad de 8,6 g cm⁻³, la misma disminuye a 7,7 g cm⁻³ para un 12 % en P.

duro donde se requieren post tratamientos de mecanizado. La uniformidad en el espesor de la capa es obtenida gracias al control de los parámetros de proceso como el pH, la temperatura y la agitación, lo que permite también controlar la velocidad de deposición de la capa.

La Figura 8 muestra un esquema sobre las diferencias en piezas tratadas con ENP y con níquel electrodepositado.

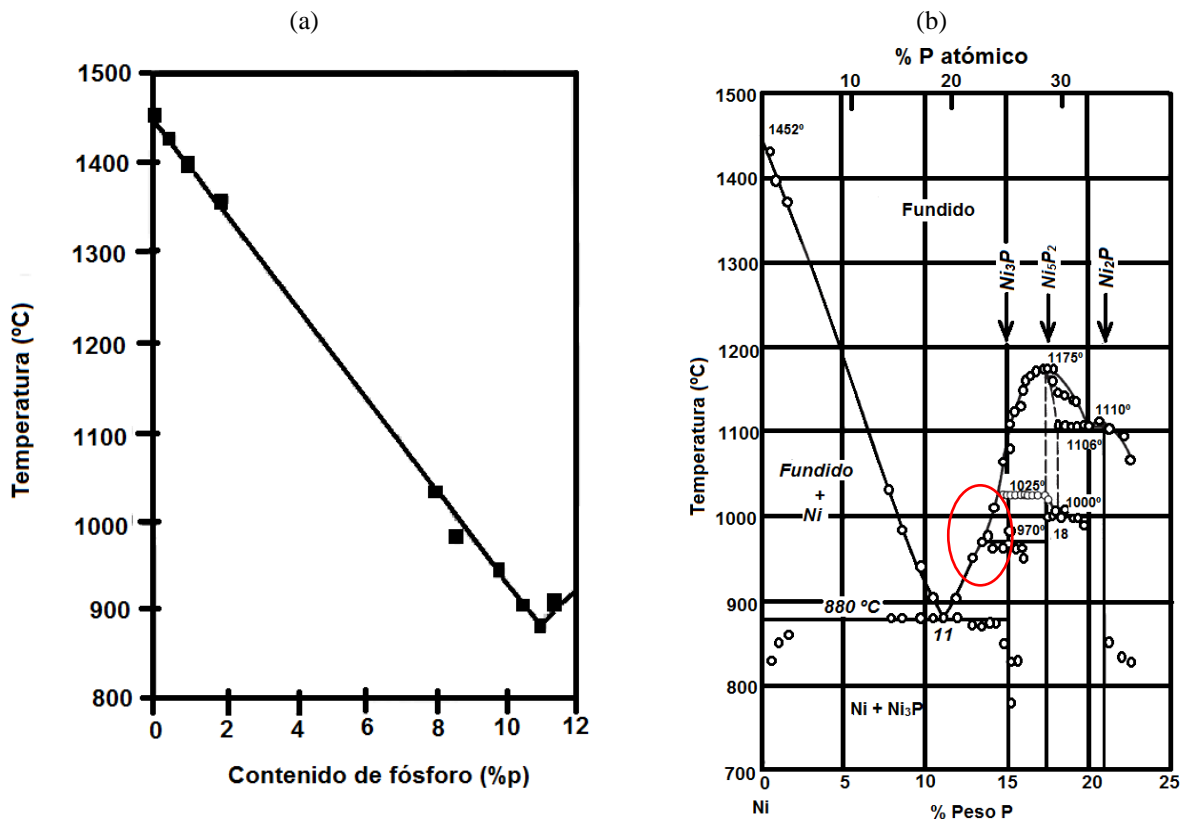


Figura 6. (a) Variación del punto de fusión del recubrimiento ENP con respecto al contenido de fósforo. Fuente: ASTM [32]; (b) Diagrama de fases del recubrimiento ENP. Fuente: Hansen [39].

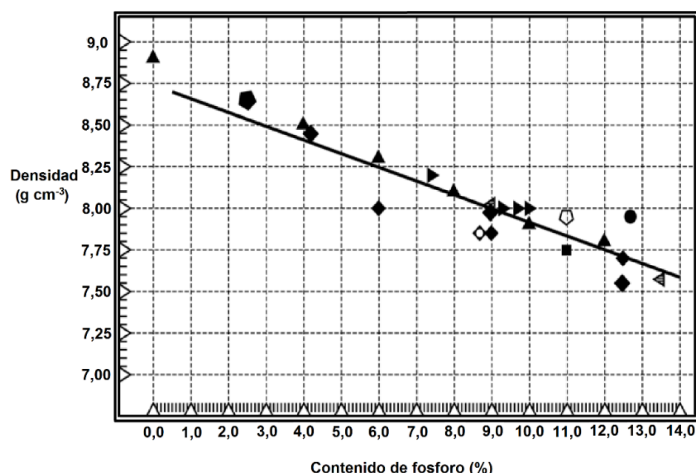


Figura 7. Variación de la densidad del recubrimiento ENP con respecto al contenido de fósforo. Fuente: ASTM [32].



Figura 8. Diferencia en la uniformidad entre el níquel electrodepositado y el ENP. Fuente: elaboración propia.

2.3.2. Microestructura y metalografía

En la sección 2.2.1, se describieron algunas de las características que dependen del contenido de fósforo, las cuales son tomadas en cuenta para su aplicación. Por otra parte, la microestructura del níquel fosforado (que también es fuertemente influenciada por el contenido de fósforo) influye significativamente en las propiedades ya mencionadas, así como en otras como la lubricidad, adherencia y difusión, flexibilidad, dureza y fricción. En la presente sección, se hablará sobre los cambios en el recubrimiento producidos por un tratamiento térmico y como estos cambios influyen significativamente en algunas propiedades clave del material.

Cristalización: Varios autores han descrito la estructura del ENP desde dos ópticas distintas: (1) una solución sólida supersaturada de fósforo disuelto en níquel microcristalino o (2) un recubrimiento amorfo. Estas dos ópticas surgen de los múltiples estudios de difracción de rayos X realizados a recubrimientos obtenidos de una gran gama de baños de deposición [12], [41], [50]–[72], con composiciones en fósforo en todo el intervalo planteado en la Tabla 1.

Rajagopal y colaboradores [60] estudiaron por Difracción de Rayos X (DRX) los recubrimientos de níquel fosforado obtenidos en baños alcalinos de etanolamina. Obtuvieron capas con contenidos de fósforo entre 7,82 % y 15,78 % en peso. Concluyeron que los recubrimientos sin tratamiento térmico presentan una mayor cristalinidad en la medida en que la cantidad de fósforo disminuye (ver Figura 9(a), difractogramas a, b y c). En los recubrimientos con contenidos por debajo de 8,0 % de P, los DRX mostraron señales características del níquel metálico. Por encima de 8 % observaron un cambio progresivo en los DRX hacia una forma amorfa a 15,82 % de P. Los autores también estudiaron los recubrimientos luego de realizar un tratamiento térmico a una temperatura de 400 °C por 1 hora. Encontraron en todos los casos la formación de fases combinadas Ni-Ni₃P (ver Figura 9(b)).

Esta tendencia fue obtenida también por Apachitei y Duszczuk [41], quienes estudiaron los recubrimientos ENP realizados con baños ácidos sobre aluminio, en co-deposición con carburo de silicio. Llevaron a cabo la deposición en varias piezas a diferentes relaciones de fósforo en un intervalo de 2,5-10,2 %. Los análisis por DRX de las muestras previamente al tratamiento térmico (ver Figura 10), mostraron una tendencia a obtener una mayor cristalinidad del níquel en la medida en que disminuye el contenido de fósforo en la capa.

De los resultados obtenidos en estudios de DRX previos al tratamiento térmico se desprende, entre otros aspectos, que aquellos recubrimientos con contenidos de fósforo por encima del 10%, presentan un carácter completamente “amorfo” y por debajo de este valor, la presencia de cristalinidad en el recubrimiento aumenta progresivamente hasta mostrar una fase cristalina fcc de níquel metálico a concentraciones por debajo de 3% en P [57].

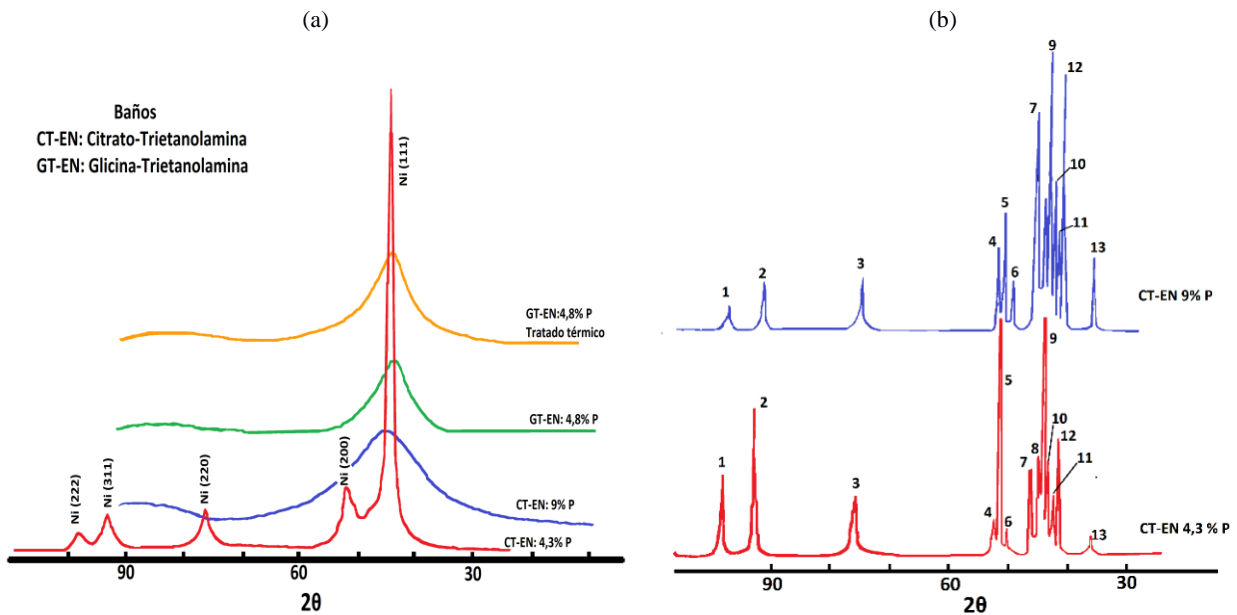


Figura 9. a) Patrones de difracción de recubrimientos amorfos (a, b y c) con concentraciones de fósforo entre 4% y 9% y patrón de difracción de recubrimiento de 4,8 % en fósforo tratado a 400 °C por 15 min; b) Patrones de difracción de recubrimiento de 4,3% y 9% en fósforo, tratados térmicamente a 400 °C por una hora. Fuente: Rajagopal [60].

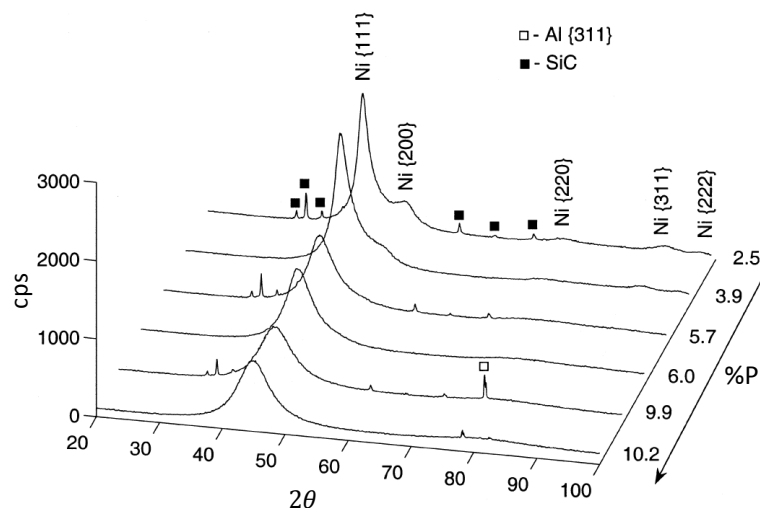


Figura 10. Patrones de difracción de recubrimientos níquel fosforado co-depositado con carburo de silicio, en el intervalo de concentraciones de 2,5% a 10,2% de fósforo. Fuente: Apachitei [41].

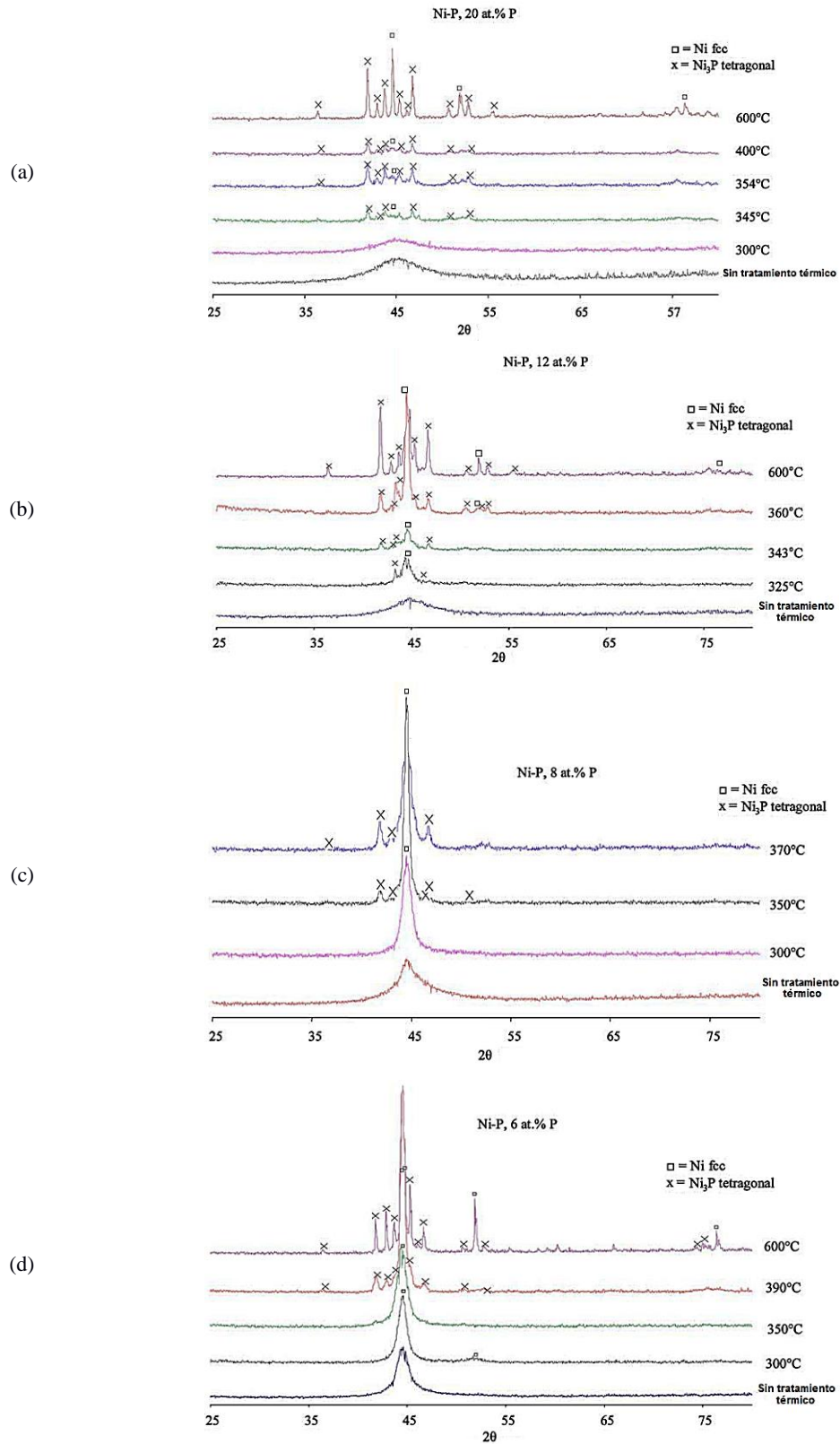


Figura 11. Patrones de difracción de recubrimientos níquel fosforado con distintos contenidos de fósforo, antes y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas: a) 20% de P; b) 12% de P; c) 8% de P y d) 6,6% de P.

Fuente: Antonelli [66].

Una de las propiedades más notables de los recubrimientos níquel fosforado es la posibilidad de que se generen microcristales de fosfuros de níquel en todos los recubrimientos cuando este es sometido a un tratamiento térmico, ya que el recubrimiento en si se encuentra en un estado metaestable [12], [67]. Adicionalmente, las condiciones en las cuales se produce este tratamiento, pueden ayudar a generar fases específicas en la capa. Algunos parámetros importantes a controlar son la temperatura del tratamiento, la atmósfera en la cual se realiza el mismo y la velocidad de calentamiento. La generación de fosfuros genera un cambio completo en las propiedades del recubrimiento como un aumento en la dureza y mejor adherencia [68].

Agarwala y Ray [73] realizaron uno de los primeros estudios sobre el proceso de cristalización en los recubrimientos níquel fosforado en función de su contenido de fósforo. Realizaron la deposición con relaciones atómicas de fósforo de 10,8 % hasta 23,4 %, empleando para ello baños ácidos de sulfato de níquel. Además de níquel microcristalino y fases amorfas (según

los análisis DRX previos al tratamiento térmico) reportaron la presencia de las fases Ni_3P_4 y Ni_5P_2 .

Posteriormente, Keong et al. [61] realizaron un estudio detallado sobre la cinética de cristalización y la transformación de fases de recubrimientos de fósforo alto, para un intervalo de temperaturas entre 300 y 800 °C a 20 °C min⁻¹ en aire, a muestras con concentraciones entre 10 % y 16 % en peso de fósforo (Figura 12). La fases predominantes a bajas temperaturas fueron la Ni, Ni_2P , Ni_{12}P_5 y Ni_3P , mientras que a altas temperaturas permanecieron las fases Ni y Ni_3P , con la aparición de óxido de níquel.

Keong y colaboradores [62], también realizaron estudios de DRX bajo las mismas condiciones de calentamiento para recubrimiento de fósforo medio (5% a 8% en P) y fósforo bajo (3% a 5 % de P), los cuales se pueden apreciar en la Figura 13. El comportamiento para estos recubrimientos es similar al observado para los de fósforo alto, con la diferencia de que solo prevalecen las fases de níquel metálico y Ni_3P , además de óxido de níquel.

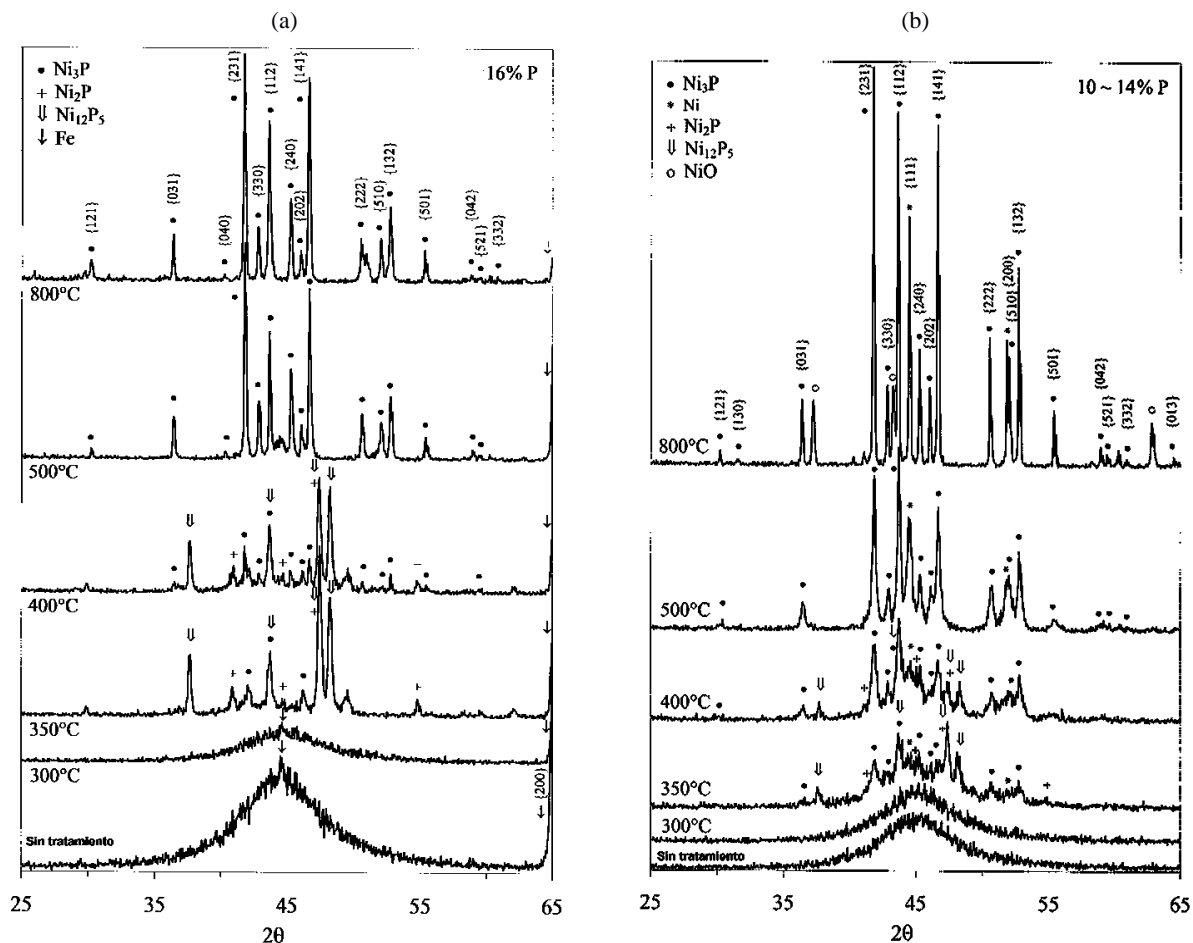


Figura 12. Patrones de difracción de recubrimientos níquel fosforado con distintos contenidos de fósforo (P), antes y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas: a) 16% de P; b) 10-14% de P. Fuente: Keong [61].

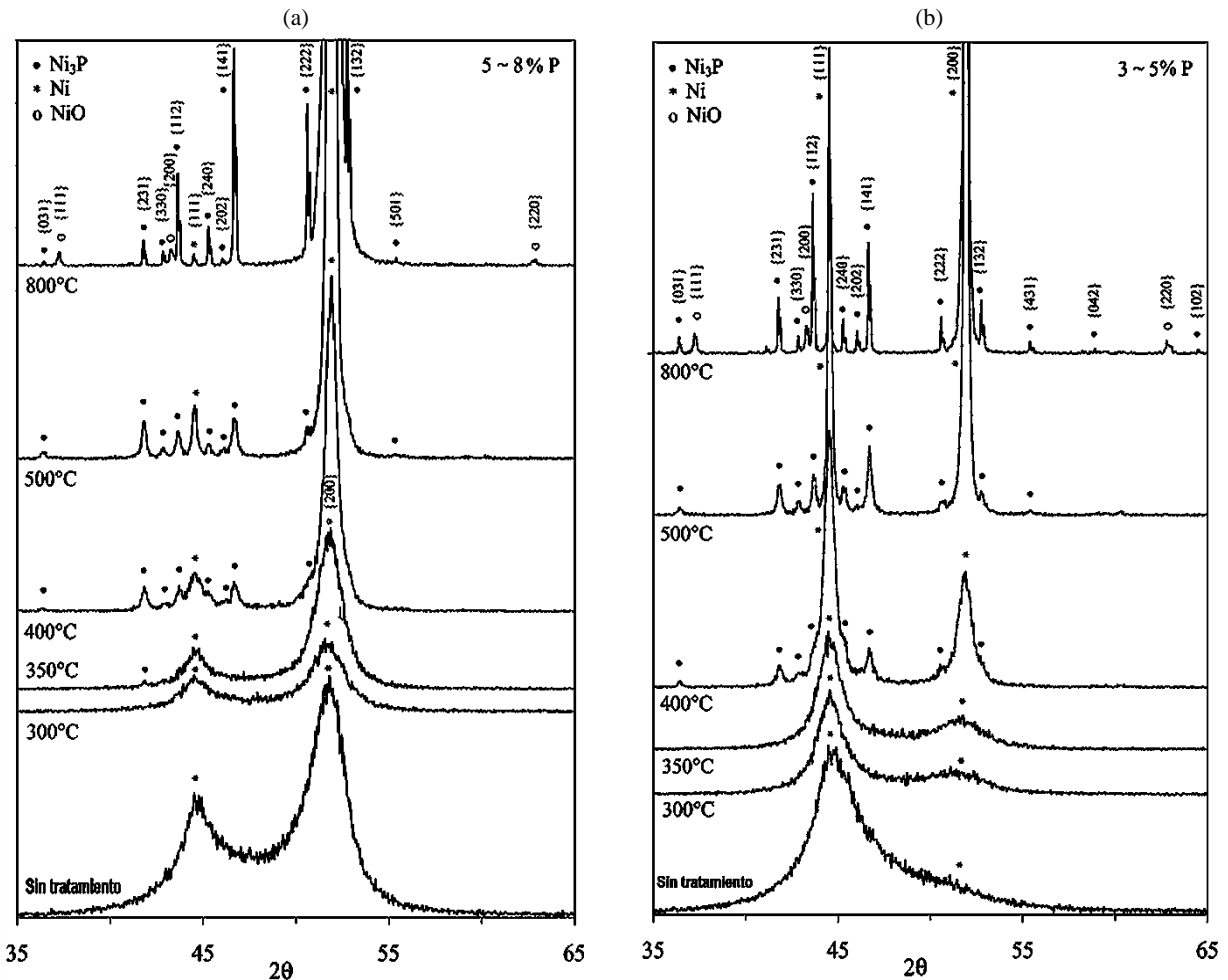


Figura 13. Patrones de difracción de recubrimientos níquel fosforado con distintos contenidos de fósforo (P), antes y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas: a) 3-5% de P; b) 5-8% de P. Fuente: Keong [62].

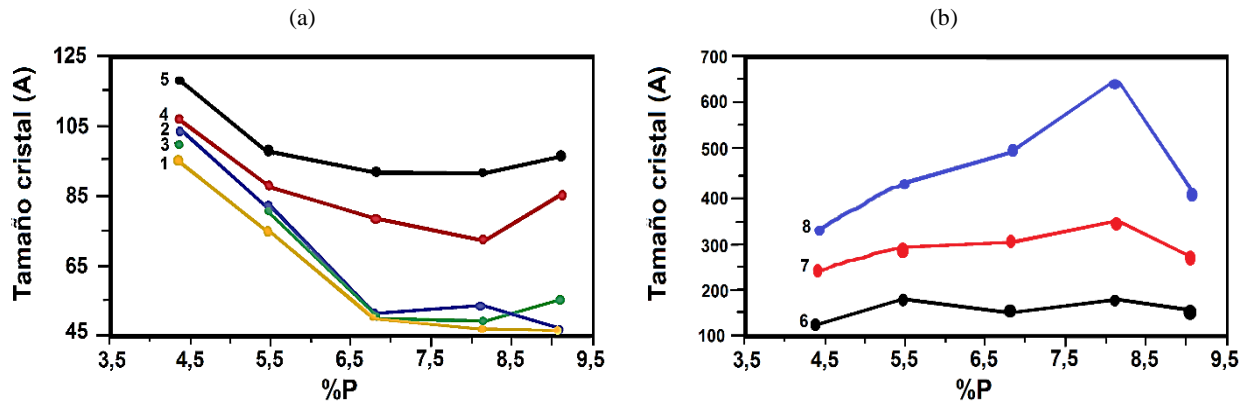


Figura 14. Variación del tamaño de cristal con la temperatura. (a) 1: 25°C, 2: 60°C, 3: 100°C, 4: 200°C, 5: 300°C; (b) 6: 330°C, 7: 360°C, 8: 400°C. Fuente: Kumar [63].

Otra característica a resaltar es la diferencia en el tamaño de cristal formado, luego del tratamiento térmico. Este tema fue tratado por Kumar y Nair [63], quienes realizaron la deposición de recubrimientos con contenido en fósforo entre 4,35 % y 9,12 % en peso y evaluaron

diferentes propiedades luego de tratar los recubrimientos a temperaturas de 60 °C a 400 °C por 2 horas. Caracterizaron los recubrimientos empleando DRX y estimaron el tamaño de los cristales formados, relacionándolos con la temperatura. En la figura 14 se

pueden apreciar dos gráficos en los cuales se expresa el tamaño de los cristales en función del contenido de fósforo. Los autores reportaron que la tendencia era al aumento del tamaño de cristal, de entre 100 y 600 Å, para temperaturas superiores a 330 °C. Para el intervalo de temperaturas de 60 °C a 300 °C observaron una disminución del tamaño de cristal desde valores cercanos a 115 Å hasta 46 Å.

Dureza: La dureza del ENP es una de las propiedades más buscadas desde el punto de vista industrial para un recubrimiento. Esta propiedad del contenido de fósforo, así como también por la temperatura y tiempo del tratamiento térmico que se lleve a cabo en la pieza recubierta. En la Figura 15 se observa la variación de la dureza del ENP en función del contenido de fósforo. Se puede apreciar que la dureza tiende a disminuir en la medida que aumenta el contenido de fósforo. Sin embargo, en comparación con la dureza del níquel electroquímico que se encuentra entre 200 y 400 HV100, el contenido de fósforo proporciona un aumento significativo en esta propiedad.

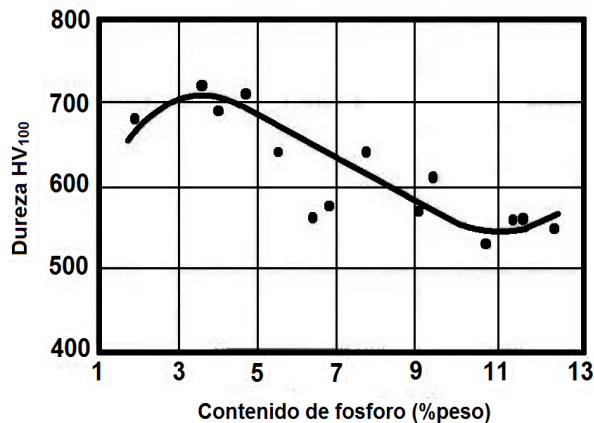


Figura 15. Variación de la dureza en función del contenido de fósforo. Fuente: NACE [38].

La aplicación de un tratamiento térmico al recubrimiento, conlleva a un aumento muy significativo en los valores de dureza, indistintamente del contenido de fósforo, alcanzando un máximo cercano a 1000 HV100 (en comparación con el cromo duro), a una temperatura de tratamiento de 400 °C. Este aumento significativo de la dureza, sumado a la uniformidad, protección contra la corrosión y resistencia al desgaste, son el principal atractivo en la industria para la sustitución del cromo duro por ENP (ver Figura 16).

Desgaste: El desgaste se define como la pérdida de material de una superficie como resultado de una acción mecánica, que puede ser causada por abrasión o erosión. El recubrimiento posee una buena resistencia al desgaste debido a la dureza y su lubricidad intrínseca. Cuando es tratado térmicamente, el aumento en la dureza conlleva a un aumento significativo en la resistencia al desgaste, como se puede apreciar en la Figura 17(a) donde se grafica el índice Taber en función de la temperatura para un ENP de 11% en P. Se observa un aumento en la resistencia a partir de 150 °C con poca variación hasta llegar a 300 °C cuando ocurre un aumento significativo de 20 a 13 mg/1000 ciclos y luego disminuye hasta 8 mg/1000 ciclos al llegar a 700 °C.

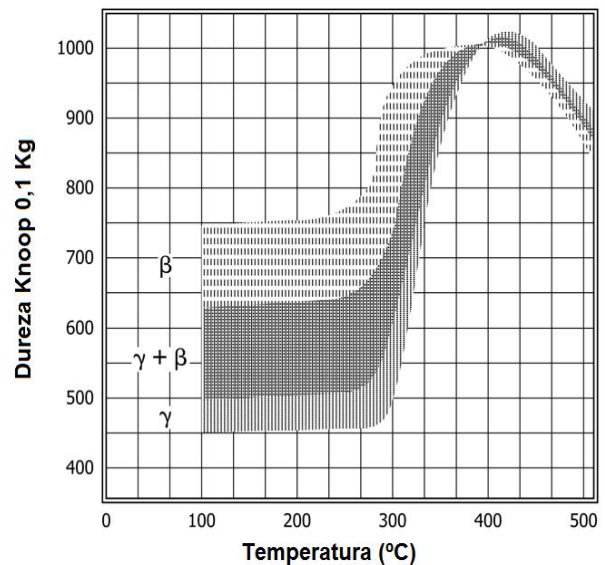


Figura 16. Variación de la dureza en función de la temperatura de tratamiento. Fuente ASTM [32].

Al igual que en la dureza, el desgaste puede variar con el contenido de fósforo, lo cual se ilustra en la Figura 17(b) en la cual se grafica el índice Taber y el desgaste de adhesivo Falex en función del contenido de fósforo. Se aprecia una disminución de la resistencia al desgaste proporcional al aumento del contenido de fósforo. Mientras que para el desgaste de adhesivo Falex la tendencia es contraria, observándose una disminución en la pérdida como resultado del aumento del fósforo.

La resistencia al desgaste puede mejorarse mediante la co-deposición de partículas como carburo de silicio, diamante o alúmina, que permiten un aumento muy grande de la dureza de la capa. Igualmente se puede usar polímeros como teflón para aumentar exponencialmente la lubricidad de la superficie.

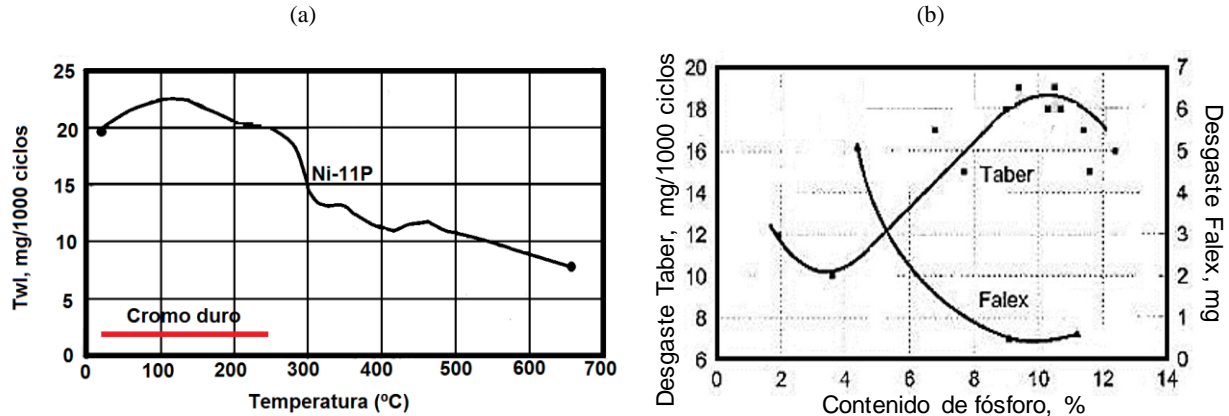


Figura 17. (a) Índice de desgaste Taber para tratamientos térmicos a una hora; (b) Variación del desgaste abrasivo y adhesivo con respecto al contenido de fósforo. Fuente: NACE [38].

2.3.3. Otras propiedades

Otras propiedades a ser descritas en el presente texto son la ductilidad y estrés interno. Estas propiedades forman parte del grupo de propiedades mecánicas de los recubrimientos ENP, las cuales poseen una influencia menor derivada del contenido de fósforo o del tratamiento térmico.

Ductilidad: La ductilidad o capacidad de deformación elástica (elongación), es una propiedad que se puede encontrar en muchos tipos de aleaciones metálicas y otros materiales no metálicos. El ENP posee una baja ductilidad, la cual no varía significativamente con

respecto al contenido de fósforo (ver Figura 18(a)) y el tratamiento térmico disminuye aún más este parámetro, debido al aumento en la dureza, lo que se traduce en un material más quebradizo, como se puede apreciar en el gráfico de la Figura 18(b).

En promedio, la capa puede deformarse entre 1,5 % y 5 %, sin embargo se ha reportado que para recubrimientos con un espesor reducido y sobre superficies metálicas flexibles, la ductilidad aumenta significativamente haciendo posible que el ENP se doble sin quebrarse, debido a la gran adherencia de la capa al sustrato, compensando la baja ductilidad [37], [38], [52].

Estrés interno: Este parámetro se basa en las fuerzas internas propias del recubrimiento. Existen dos tipos de fuerzas de tensión que se pueden desarrollar en el ENP: extensiva y de compresión. Al ver en detalle la Figura 19 [74], para concentraciones de fósforo menores a 4% o mayores a 10%, la capa experimenta fuerzas compresivas y el recubrimiento tiende a expandirse para aliviar la tensión, mientras que para concentraciones en un intervalo intermedio de 5 % a 9%, la fuerza actuante es extensiva y la tendencia es a contraerse [37], [38], [52], [74].

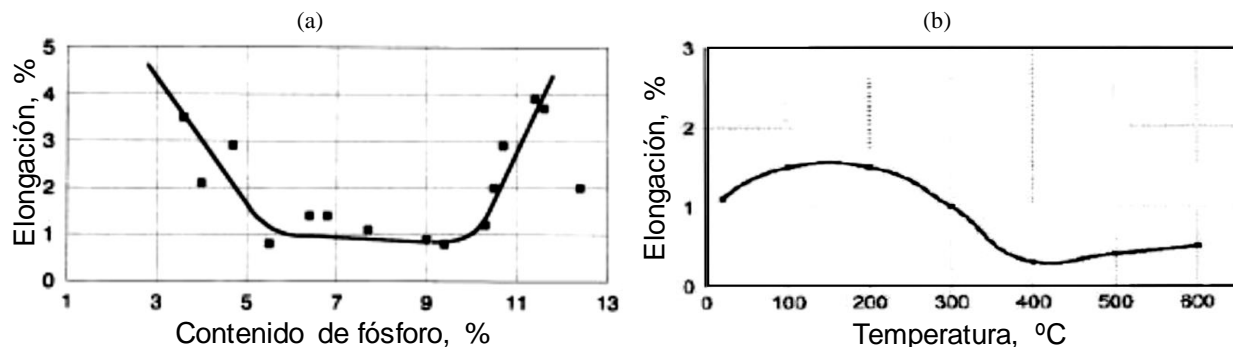


Figura 18. Variación del porcentaje de elongación con respecto a (a) contenido de fósforo. Fuente: Duncan [74] y (b) temperatura de tratamiento térmico. Fuente: NACE [38].

La aparición de estas fuerzas internas en el ENP dependen de varios factores como la edad del baño de deposición, el acabado del sustrato y la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre este y el recubrimiento, así como también la influencia de los aditivos orgánicos e inorgánicos que son agregados para desarrollar una determinada característica.

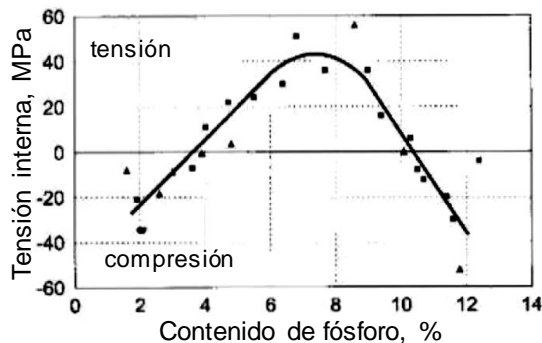


Figura 19. Variación del estrés interno con respecto al contenido de fósforo. Fuente: Duncan [74].

3. Conclusiones

En el presente trabajo se hizo un recorrido por el desarrollo histórico de la técnica de recubrimiento, destacando los diversos aportes en materia de mecanismos de reacción. Igualmente, se realizó una extensa revisión por las diferentes propiedades del recubrimiento y su importancia para las diversas aplicaciones que posee, haciendo énfasis en la dependencia de estas con el contenido de fósforo y con la transformación cristalográfica experimentada luego de un tratamiento térmico.

El control minucioso sobre las variables que influyen durante el proceso de deposición, tomando como base las propiedades fisicoquímicas del sustrato, jugaran un papel fundamental en la refinación de las propiedades del recubrimiento en los próximos años, generando formulaciones de baños de deposición cada vez más específicas y dirigidas a obtener un cumulo de características para una aplicación dada.

Referencias

- [1] R. C. Agarwala and V. Agarwala, "Electroless alloy / composite coatings," *Front. Mater. Sci.*, vol. 28, no. August, pp. 475–493, 2005.
- [2] D. Barker, "Electroless deposition of metals," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 71, no. pt 3, pp. 121–124, 1993. doi:10.1080/00202967.1993.11871003.
- [3] S. M. Mayanna, L. Ramesh, and B. S. Sheshadri, "Electroless nickel plating - Influence of mixed ligands," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 74, no. 2, pp. 66–68, 1996. doi:10.1080/00202967.1996.11871097.
- [4] S. John, N. V Shanmugham, and B. Sheno, "A Low-Temperature Autocatalytic(Electroless) Nickel Plating Process," *Met. Finish.*, vol. 80, no. 4, pp. 47–52, 1982.
- [5] A. Wurtz, *Recherches sur la constitution des acides du phosphore*. Paris: Bachelier, 1846.
- [6] P. Breteau, "Nickel deposited by reduction with hypophosphite," *Bull Soc Chem*, vol. 9, p. 515, 1911.
- [7] F. A. Roux, "Process of producing metallic deposits,," U.S. Patent No. 1,207,218, Dec-1916.
- [8] R. Scholder and H. Heckel, "Über Schwermetallphosphide. I. Mitteilung. Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 198, no. 1, pp. 329–351, 1931.
- [9] R. Scholder and H. L. Haken, "Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze (II. Mitteil. über Schwermetallphosphide)," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 64, no. 11, pp. 2870–2877, 1931.
- [10] C. Pall and L. Friederici, "Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Nickelsalz-Lösungen," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 64, no. 7, pp. 1766–1776, 1931.
- [11] A. Brenner, "Nickel plating on steel by chemical reduction," *J. Res. NBS*, vol. 37, pp. 31–34, 1946.
- [12] R. Colin, "Electroless nickel plating, based on catalytic nickel precipitation according to the Kanigen process," *Galvanotech*, vol. 57, no. 3, pp. 158–167, 1966.
- [13] G. Gutzeit, "Catalytic nickel deposition from aqueous solution. I-IV," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 46, pp. 1158–1164, 1959.
- [14] P. Hersch, "Discussion on 'Industrial Nickel Coating by Chemical Catalytic Reduction,'" *Trans. Institute Met. Finish.*, vol. 33, pp. 417–418, 1955.
- [15] R. M. Lukes, "The chemistry of the autocatalytic reduction of copper by alkaline formaldehyde," *Plating*, vol. 51, no. 11, pp. 1066–1068, 1964.
- [16] W. Machu and S. El-Gendi, "Einfluss von Schwermetallsalzen auf den Glanz und die Abscheidungsgeschwindigkeit bei der Stromlosen Abscheidung von Nickel," *Metalloberfläche*, vol. 13, no.

4, p. 97, 1959.

[17] A. Brenner and G. E. Riddell, "Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 39, pp. 385–395, 1947.

[18] P. Cavallotti and G. Salvago, "Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite. Pt. 2. Characteristics of the process," *Electrochim. Acta*, vol. 3, no. 3, pp. 239–266, 1968.

[19] M. Saito, "Modeling the electro deposition process," *J. Met. Finish. Soc. Japan*, vol. 17, p. 14, 1966.

[20] M. Paunovic, "Electrochemical aspects of electroless deposition of metals," *Plating*, vol. 55, pp. 1161–1167, 1968.

[21] J. E. A. M. Van Den Meerakker, "On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 11, pp. 395–400, 1981.

[22] R. L. Zeller III and L. Salvati Jr., "Effects of phosphorus on corrosion resistance of electroless nickel in 50% sodium hydroxide," *Corrosion*, vol. 50, no. 6, pp. 457–467, 1994.

[23] C. Sun, H. Zeng, and J. L. Luo, "Unraveling the effects of CO₂ and H₂S on the corrosion behavior of electroless Ni-P coating in CO₂/H₂S/Cl⁻ environments at high temperature and high pressure," *Corros. Sci.*, vol. 148, no. December, pp. 317–330, 2019. doi:10.1016/j.corsci.2018.12.022.

[24] H. Y. Bin *et al.*, "Study on Corrosion Resistance of Electroless Plating Ni-P Complex Coating," in *CORROSION 2005*, 2005.

[25] T. S. N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, and S. Parthiban, "Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3438–3445, 2006. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.014.

[26] T. S. N. S. Narayanan, K. Krishnaveni, and S. K. Seshadri, "Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 771–779, 2003.

[27] M. Sánchez, H. Orozco, and O. Pérez, "The Corrosion Behavior of Electroless Nickel-Coated Steel in Alkaline Solutions," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 27, no. 3, pp. 269–278, 2009, doi:10.4152/pea.200903269.

[28] M. Sánchez, H. Orozco, and O. Pérez, "Resistencia a la corrosión del acero revestido con Ni autocatalítico en medios alcalinos," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 27, no. 3, pp. 269–278, 2009.

[29] P. Nickel *et al.*, "Standard Test Method for Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS Test) 1," vol. 09, no. Reapproved 2014, pp. 1–4, 2015. doi:10.1520/B0368-09R14.The.

[30] I. Coatings and N. P. Chro-, "Standard Test Method for Corrosion Testing of Decorative Electrodeposited Coatings by the Corrodokote Procedure 1," vol. 97, no. 3, pp. 24–26, 2011. doi:10.1520/B0380-97R08E01.2.

[31] American Society for Testing and Materials (ASTM), *Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, ASTM G85 - 11*. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2013.

[32] American Society for Testing and Materials (ASTM), *Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on metal, ASTM B733-15*. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2011.

[33] D. Tachev, J. Georgieva, and S. Aramyanov, "Magnetothermal study of nanocrystalline particle formation in amorphous electroless Ni-P and Ni-Me-P alloys," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 1, pp. 359–369, 2001. doi:10.1016/S0013-4686(01)00587-4.

[34] C. C. Hu and A. Bai, "Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 215–225, 2003. doi:10.1016/S0254-0584(01)00592-2.

[35] M. Schwartz, "Effect of Heat-Treatments on Magnetic Properties of Electroless Nickel Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 5, p. 606, 2006, doi:10.1149/1.2132894.

[36] T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa, and H. Sawai, "Effect of phosphorus content of the magnetic and electric properties of electroless Ni-P film after heat treatment," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 10R, p. 1885, 1988.

[37] S. S. Tulsi, "Properties of electroless nickel," *Trans. IMF*, vol. 64, no. 1, pp. 73–76, 1986.

[38] NACE International, *Electroless Nickel Coatings, 6A287-HD1997*. Houston: NACE International, 1997.

- [39] M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1936.
- [40] M. Palaniappa and S. K. Seshadri, "Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings," *Wear*, vol. 265, no. 5–6, pp. 735–740, 2008.
- [41] I. Apachitei and J. Duszczuk, "Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 132, no. 1, pp. 89–98, 2000. doi:10.1016/S0257-8972(00)00864-1.
- [42] A. Ramalho and J. C. Miranda, "Friction and wear of electroless NiP and NiP+ PTFE coatings," *Wear*, vol. 259, no. 7–12, pp. 828–834, 2005.
- [43] M. H. Staia, E. J. Castillo, E. S. Puchi, B. Lewis, and H. E. Hintermann, "Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating," *Surf. coatings Technol.*, vol. 86, pp. 598–602, 1996.
- [44] Q.-J. Zhou, J.-Q. Zhao, F. Nie, W.-Y. Chu, J.-X. Li, and L.-J. Qiao, "The effect of hydrogen on friction and wear of Ni-P electroless coating," *Wear*, vol. 266, no. 7–8, pp. 810–813, 2009.
- [45] Y. W. Riddle and C. E. McComas, "Advances in Electroless Nickel-Boron Coatings: Improvements to Lubricity and Wear Resistance on Surfaces of Automotive Components," in *SAE 2005 World Congress & Exhibition*, 2005, p. No. 2005-01-0615.
- [46] J. N. Balaraju, T. S. N. S. Narayanan, and S. K. Seshadri, "Electroless Ni-P composite coatings," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 9, pp. 807–816, 2003.
- [47] K. Parker, "Hardness and wear resistance tests of electroless Ni deposits," *Plating*, vol. 61, no. 9, pp. 834–841, 1974.
- [48] K. G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, "Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 263–274, 2003.
- [49] M. Palaniappa and S. K. Seshadri, "Hardness and structural correlation for electroless Ni alloy deposits," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 16, pp. 6600–6606, 2007.
- [50] U. Gonser and H. G. Wagner, "Amorphous Metals," *Metall*, vol. 36, no. 8, pp. 841–853, 1982.
- [51] R. M. Allen and J. B. VanderSande, "The structure of electroless Ni-P films as a function of composition," *Scr. Met. States*, vol. 16, no. 10, 1982.
- [52] A. H. Graham, R. W. Lindsay, and H. J. Read, "The structure and mechanical properties of electroless nickel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 4, pp. 401–413, 1965.
- [53] A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, and G. Gutzeit, "Structure of Chemically Deposited Nickel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 2, p. 104, 2007. doi:10.1149/1.2428503.
- [54] J. P. Marton and M. Schlesinger, "The Nucleation, Growth, and Structure of Thin Ni-P Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, no. 1, p. 16, 2007. doi:10.1149/1.2410991.
- [55] K. Parker, "Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 68, no. 12, pp. 71–77, 1981.
- [56] J. N. Balaraju, S. M. Jahan, A. Jain, and K. S. Rajam, "Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten," *J. Alloys Compd.*, vol. 436, no. 1–2, pp. 319–327, 2007. doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.045.
- [57] M. Sribalaji, P. Arunkumar, K. S. Babu, and A. K. Keshri, "Crystallization mechanism and corrosion property of electroless nickel phosphorus coating during intermediate temperature oxidation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 112–120, 2015. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.061.
- [58] I. Bakonyi, A. Cziraki, I. Nagy, and M. Hosso, "Crystallization characteristics of electrodeposited amorphous Ni-P alloys," *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 77, no. 7, pp. 425–432, 1986.
- [59] J. T. W. Jappes, B. Ramamoorthy, and P. K. Nair, "A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 169, no. 2, pp. 308–313, 2005. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.03.010.
- [60] K. S. Rajam, I. Rajagopal, S. R. Rajagopalan, and B. Viswanathan, "DSC, X-ray and magnetic studies on electroless Ni-P films grown in alkaline ethanalamine baths," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 33, no. 3–4, pp. 289–297, 1993. doi:10.1016/0254-0584(93)90077-Y.
- [61] K. G. Keong, W. Sha, and S. Malinov, "Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content," *J. Alloys Compd.*, vol. 334, no. 1–2, pp. 192–199, 2002.
- [62] K. G. Keong, W. Sha, and S. Malinov,

- “Crystallization and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with low and medium phosphorus contents under continuous heating,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 20, pp. 4445–4450, 2002. doi:10.1023/A:1020641611389.
- [63] P. S. Kumar and P. K. Nair, “Studies on crystallization of electroless Ni–P deposits,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 511–520, 1996.
- [64] K.-L. Lin, “The Crystallization of an Electroless Ni-P Deposit,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 12, p. 3803, 2006, doi:10.1149/1.2096552.
- [65] K. H. Hur, J. H. Jeong, and D. N. Lee, “Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits,” *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 5, pp. 2573–2584, 1990. doi:10.1007/BF00638061.
- [66] S. B. Antonelli, T. L. Allen, D. C. Johnson, and V. M. Dubin, “Crystallization Behavior of Ni–P Alloy Films on Co and Cu Seed Layers,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 9, p. J120, 2006. doi:10.1149/1.1997175.
- [67] H. Wiegand and K. Schwitzgebel, “Internal stresses crystallite sizes, and textures in electro- and chemically deposited nickel and their correlation with mechanical and technical properties,” *Metall.*, vol. 21, no. 10, pp. 1024–1038, 1967.
- [68] H. Wiegand, G. Heinke, and K. Schwitzgebel, “Properties of electroless nickel deposits from hypophosphite solutions,” *MetallOberfläche*, vol. 22, no. 10, pp. 304–311, 1968.
- [69] A. F. Bogenschütz, J. L. Jostan, and W. Mussinger, “Electroless nickel-phosphorous coatings. Pt. 2. Investigations on the clarification of the coating structure,” *Galvanotechnik*, vol. 60, no. 7, pp. 511–518, 1969.
- [70] H. Kreye, H.-H. Müller, and T. H. Petzel, “Structure and Thermal Stability of Chemically Deposited Nickel–Phosphorus Coatings,” *Galvanotechnik*, vol. 77, no. 3, pp. 561–567, 1986.
- [71] K. Stallmann, “Electrolessly Deposited Nickel Coatings: Production, Structure, Properties.–I,” *Galvanotechnik*, vol. 75, no. 2, pp. 142–149, 1984.
- [72] G. K. Schwarz, “Modern Electroplating Processes,” *Met. Loberfl.*, vol. 26, no. 10, pp. 395–402, 1972.
- [73] R. C. Agarwala and S. Ray, “Variation of Structure in Electroless Ni–P Films with Phosphorus Content,” *ChemInform*, vol. 19, no. 40, p. no-no, 1988.
- [74] R. . Duncan, “The Metallurgical Structure of Electroless Nickel Deposits: Effect on the Coating Properties,” *Plat. Surf. Finish.*, vol. 83, no. 11, pp. 65–69, 1996.