

# ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DUAS SOLUÇÕES DE NÍQUEL AUTOCATALÍTICO QUANTO À RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Márcio José dos Passos Monteiro<sup>1</sup>  
Ester Schmidt Rieder<sup>2</sup>

## RESUMO

Um estudo comparativo entre duas soluções de níquel autocatalítico, uma solução comercial e uma solução formulada, foi o tema deste estudo. Corpos de prova foram produzidos pela deposição de níquel fósforo a partir das duas soluções, utilizando como substrato o aço SAE 1005. Os corpos de prova revestidos foram caracterizados por medidas cronopotenciométricas, curvas de polarização potenciodinâmicas, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que ambas as soluções produziram revestimentos amorfos, regulares e uniformes na superfície do substrato. A solução comercial apresentou maior taxa de deposição e produziu depósitos com menor teor de fósforo, comparados aos obtidos pela solução formulada. Estas características, no entanto, não resultaram em diferenças no comportamento eletroquímico do aço revestido. Os depósitos produzidos pelas duas soluções apresentaram atividade eletroquímica semelhante na solução agressiva de cloreto.

**Palavras-chave:** Níquel autocatalítico, níquel-fósforo, corrosão, ensaios eletroquímicos.

## ABSTRACT

A comparative study between two autocatalytic nickel solutions, a commercial solution and a formulated solution, is presented. Specimens were produced by deposition of nickel phosphorus from both solutions using the SAE 1005 steel as substrate. The coated specimens were characterized by chronopotentiometry potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that both solutions produced amorphous and uniform coatings on the steel substrate. The commercial solution presented higher deposition rate and yielded deposits with lower phosphorus content, as compared to those obtained by the formulated solution. These features, however, have not resulted in differences in the electrochemical behavior of the coated steel. The deposits showed similar electrochemical activity in the aggressive chloride solution.

**Keywords:** Autocatalytic nickel, nickel-phosphorus, corrosion, electrochemical tests.

<sup>1</sup> Acadêmico do curso de Química Industrial / ULBRA.

<sup>2</sup> Professora – Orientadora do Curso de Química/ULBRA (esterrieder@gmail.com)

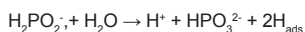
## INTRODUÇÃO

Na galvanoplastia, o processo de deposição de níquel fósforo, obtido pela redução de níquel, é utilizado como alternativa de proteção à corrosão. Os depósitos são obtidos a partir de soluções de níquel autocatalítico contendo sais de sulfato de níquel, que fornecem íons de níquel em solução, e hipofosfito de sódio, que desempenha o papel de redutor do níquel em solução. O processo ocorre sem aplicação de corrente elétrica externa.

A uniformidade macroscópica do depósito e sua excelente resistência intrínseca à corrosão e ao desgaste abrasivo torna o processo atrativo ao setor produtivo. O processo resulta em uma boa dispersão do depósito sobre o substrato, possibilitando a aplicação em peças de geometria complexa, diferentemente do depósito obtido por eletrodeposição (BOLARÍN *et al.*, 2003; BULASARA *et al.*, 2012; CARDOSO, 2006; GAO *et al.* 2008; LEEVER e SLOMINSKI, 1986; MALFATTI, 2000; SCHULTZ e YARKOSKY, 1989).

O depósito de níquel fósforo é mais nobre que os substratos ferrosos, atuando como uma barreira protegendo o substrato do meio corrosivo. Para uma proteção à corrosão mais efetiva é fundamental a ausência de descontinuidades, trincas ou falhas, capazes de expor o substrato ferroso ao meio externo (MALFATTI, 2000).

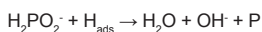
Nas soluções de níquel autocatalítico, que utilizam o hipofosfito de sódio como agente redutor, o processo ocorre segundo as seguintes reações: O hipofosfito é oxidado, liberando hidrogênio que fica adsorvido na superfície do substrato. Nesta etapa, a concentração da solução e as condições do pré-tratamento determinam a dispersão do hidrogênio sobre a superfície.



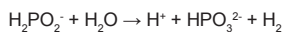
O níquel na superfície do substrato é reduzido pelo hidrogênio adsorvido.



Simultaneamente, o hidrogênio adsorvido reduz uma pequena quantidade de hipofosfito à água, íon hidroxila e fósforo.



Grande parte do hipofosfito presente é oxidado cataliticamente à ortofosfito e gás hidrogênio, independente da deposição do níquel e do fósforo.



Esta última etapa é responsável pela baixa eficiência das soluções de níquel autocatalítico. O depósito de níquel obtido desta forma contém aproximadamente 8-10% de fósforo, apresentando boa resistência à corrosão e forte aderência. Estes depósitos

podem conter diferentes percentuais de fósforo e serem classificados como baixo, médio ou alto fósforo. Revestimentos contendo acima de 7% de fósforo são amorfos (como depositado) e a estabilidade do depósito é mais alta quando o teor de fósforo excede a composição eutética (11% de fósforo) (BABA *et al.*, 2009; RANI *et al.*, 2010; VAGHEFI e VAGHEFI, 2011).

A solução de níquel autocatalítico, composta somente do sulfato de níquel e redutor, é muito instável e normalmente provoca a formação espontânea do níquel metálico. Nestas soluções, faz-se indispensável a adição de outros metais em pequenas concentrações para obter a estabilidade desejada. A quantidade de estabilizador deve ser considerada para que não ocorra uma diminuição significativa na taxa de deposição do níquel fósforo. São utilizadas como agente estabilizador, soluções metálicas de chumbo, cobre, zinco, molibdênio, cádmio e tungstênio. Compostos orgânicos podem ser utilizados como estabilizadores secundários para auxiliar na sinergia das interações destes íons metálicos. Compostos orgânicos ainda podem exercer as funções de tensoativos, molhadores e abrillantadores. (BOLARÍN *et al.*, 2003; GAO *et al.*, 2008; TAROZAITÉ, 2005).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma solução de níquel autocatalítico que resulte em depósitos com características similares às produzidas pela solução de níquel autocatalítico comercial. Foram confeccionados corpos de prova pela deposição de níquel fósforo, utilizando as soluções formulada e comercial. As características eletroquímicas dos depósitos foram avaliadas por cronopotenciometria, voltametria e impedância eletroquímica; e a constituição química e morfológica por espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para confecção dos corpos de prova, foi utilizado o aço SAE 1005, previamente lixado em lixa de carbetto de silício de grão 220. Foram utilizadas peças circulares com 1,7 cm de diâmetro.

Na solução comercial, é estipulado pelo fornecedor a utilização de 50 mL/L de “parte A” e 150 mL/L de “parte B”, que em valores analíticos correspondem a 5 g/L de níquel metal e 30 g/L de hipofosfito de sódio, respectivamente. Quanto às condições operacionais, é sugerido trabalhar a uma temperatura entre 85 °C e 90 °C, pH entre 4,7 e 5,2, taxa de deposição média entre 15 µm/h e 18 µm/h, e para correção do pH, utilização de ácido sulfúrico ou hidróxido de amônia, agitação a ar ou mecânica. A composição e as condições operacionais estabelecidas pelo fornecedor foram mantidas neste estudo.

Na solução formulada, foram utilizados 22,4 g/L de sulfato de níquel hexahidratado, 49 g/L de hipofosfito de sódio monohidratado (agente redutor), 0,05 g/L de sulfato de cobre II pentahidratado (agente estabilizador), 19,2 g/L de ácido cítrico anidro (aditivo), 11,8 g/L de ácido succínico (aditivo), 30 g/L de acetato de sódio (aditivo) e 6,0 mL/L de ácido acético (aditivo). Os aditivos podem exercer uma ou mais funções, tais como ligante

e estabilizante secundário, tampão, abrillantador e acelerador de processo. As condições operacionais foram as mesmas sugeridas pelo fornecedor da solução comercial.

A preparação do substrato foi igual para todos os corpos de prova. Estes foram imersos nas soluções de níquel autocatalítico com temperatura na faixa de 85 °C à 90 °C. O pH da solução, no entanto, foi elevado a 5,0 a temperatura ambiente. As concentrações de níquel e de hipofosfito (agente redutor) foram monitoradas por análises titulométricas e mantidas em concentrações iguais em ambas as soluções.

Foi determinada a espessura da camada por medida de massa do depósito. Esta foi obtida pela diferença de massa entre as pesagens dos corpos antes e após o processo de deposição, em balança analítica. Determinou-se a espessura da camada de acordo com a Equação 1.

$$\text{Espessura de camada} = \frac{m}{A \cdot d} \quad \text{Eq.1}$$

onde *m*: massa do depósito (g); *A*: área (cm<sup>2</sup>); *d*: massa específica (g.cm<sup>-3</sup>).

Para a análise eletroquímica, foram utilizadas as técnicas de cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Para todas as técnicas foi utilizada uma célula típica de três eletrodos, usando o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência (ER), platina como contra eletrodo (CE) e corpo de prova como eletrodo de trabalho (ET). A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 1,1 cm<sup>2</sup>, delimitada pelo porta-amostra. As medidas foram obtidas utilizando o potenciostato com analisador de frequência PGSTAT302 da Autolab, em solução de NaCl 3,5% m/v e pH 5,5.

A cronopotenciometria consistiu em monitorar o potencial de corrosão do corpo de prova, potencial de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*), em função do tempo, por 10 minutos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada no potencial de circuito aberto, utilizando uma onda senoidal de 10 mV de amplitude na faixa de frequência entre 100 kHz a 10 mHz. As medidas foram realizadas após o estabelecimento do estado estacionário, o qual foi seguramente atingido antes de 10 minutos. A perturbação resultou em duas respostas de corrente, uma resistiva e uma capacitiva. Os dados foram apresentados utilizando o diagrama de Nyquist, o qual apresenta o componente real na abscissa (resultante da corrente resistiva) e o componente imaginário na ordenada (resultante da corrente capacitiva), em função da frequência.

A polarização potenciodinâmica, realizada pela varredura do potencial com medida de corrente, foi realizada em potenciais anódicos, principalmente, de OCP - 0,5 V a OCP + 1 V, a uma velocidade de varredura 1 mV/s.

A morfologia dos depósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio XL20 da Philips. As composições do depósito e substrato foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (acoplado ao MEV) e difração de raios-X. Este último, com o difratômetro Rigaku D/MAX-2100 e uma fonte de radiação de  $\text{Cu K}\alpha$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espessuras de camada média para os depósitos, determinados de acordo com a Eq. 1, são apresentadas na Tabela 1. Considerando-se que o níquel puro possui densidade maior que o depósito de níquel fósforo, por esta equação, a espessura determinada é menor do que a efetivamente depositada. Este método, portanto, não é conclusivo e sim indicativo de uma medida aproximada de espessura de camada (SINGH, 2003).

**Tabela 1.** Espessura dos revestimentos de Ni-P depositados.

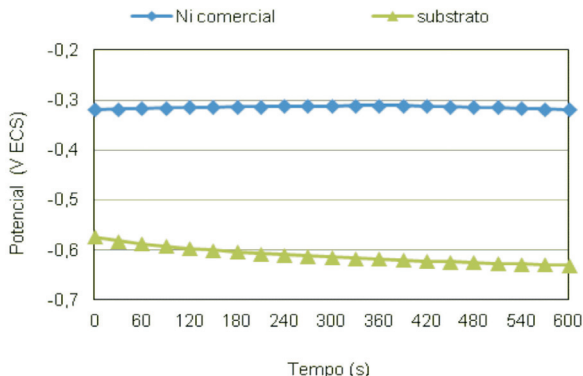
	Solução comercial		Solução formulada	
	1h de deposição	4h de deposição	1h de deposição	4h de deposição
<b>Camada média</b>	8,3 $\mu\text{m}$	50,3 $\mu\text{m}$	7,4 $\mu\text{m}$	43,9 $\mu\text{m}$

Independente do tempo de deposição, para os tempos estudados (1 e 4 h), a solução comercial produziu depósitos de maior espessura, comparados aos produzidos pela solução formulada. Esta diferença de espessura de camada pode estar relacionada ao agente estabilizador utilizado. De acordo com a literatura (GULLA e DUTKEWYCH, 1973; LIU et. al, GAO e YANG 2002; SRINIVASAN et al., 2011), o agente estabilizador promove, além da estabilização da solução, uma taxa de deposição diferenciada em função do tipo e da quantidade na solução.

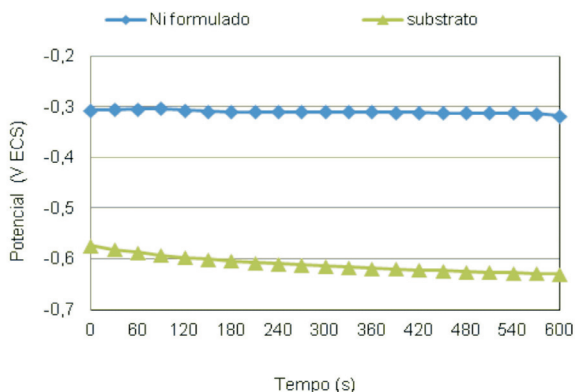
A espessura de camada do revestimento não seguiu um padrão linear com o tempo de processo. No início do processo, a cinética da reação parece ter sido mais lenta, aumentando com o passar do tempo de reação.

A medida do potencial de circuito aberto pelo tempo de 10 minutos, para os corpos de prova construídos nas soluções comercial e formulada em solução de NaCl 3,5% m/v, é apresentada nas Figuras 1 e 2, respectivamente. O potencial do substrato (aço SAE 1005), também medido nas mesmas condições do corpo de prova com revestimento, é apresentado nestas figuras.

**Figura 1.** Curvas cronopotenciométricas dos corpos de prova revestidos com níquel fósforo em solução de níquel autocatalítico comercial (4 h), em solução de NaCl 3,5% m/v, pH 5,5.



**Figura 2.** Curvas cronopotenciométricas dos corpos de prova revestidos com níquel fósforo em solução de níquel autocatalítico formulado (4 h), em solução de NaCl 3,5% m/v, pH 5,5.



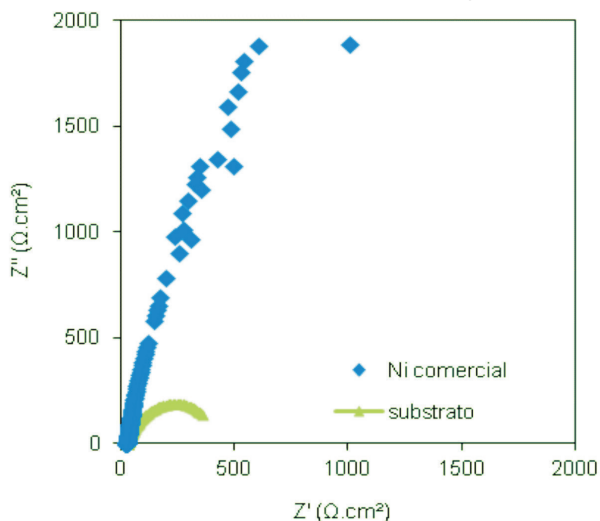
Os potenciais de circuito aberto ( $OCP/V_{ECS}$ ) dos corpos de prova confeccionados em níquel autocatalítico comercial e formulado são muito semelhantes, apresentando valores entre  $-0,30 V_{ECS}$  e  $-0,35 V_{ECS}$ . Os potenciais, para ambos os revestimentos, mostraram-se bastante estáveis com o tempo de imersão em NaCl 3,5% m/v, pH 5,5. Para os substratos sem revestimento, os valores dos potenciais de circuito aberto estabilizaram-se na faixa entre  $-0,60 V_{ECS}$  e  $-0,65 V_{ECS}$ , evidenciando que os revestimentos de níquel fósforo contribuem para a proteção do substrato, elevando seu potencial no meio em estudo. Estes valores também foram observados para sistemas semelhantes (HUANG et al. 2004; SRINIVASAN et al., 2011).

Os espectros de impedância eletroquímica, construídos na mesma solução, permitiram avaliar o efeito barreira do revestimento (ROSSI et al., 2003). Os resultados, expressos em diagramas de Nyquist, ordinariamente, exibem a impedância resistiva no eixo  $Z'$  e a impedância capacitiva no eixo  $Z''$ .

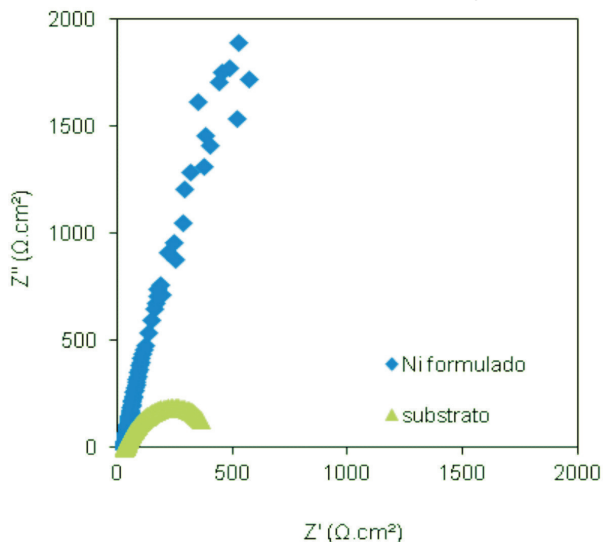
As Figuras 3 e 4 mostram que os espectros para os revestimentos obtidos pelas soluções de níquel autocatalítico comercial e formulado, no potencial de circuito

aberto, não apresentaram diferenças significativas, caracterizando a semelhança no comportamento eletroquímico dos depósitos no meio agressivo em estudo.

**Figura 3.** Espectros de impedância eletroquímica dos corpos de prova revestidos com níquel fósforo em solução de níquel autocatalítico comercial (4 h), no OCP, em solução de NaCl 3,5% m/v, pH 5,5.



**Figura 4.** Espectros de impedância eletroquímica dos corpos de prova revestidos com níquel fósforo em solução de níquel autocatalítico formulado (4 h), no OCP, em solução de NaCl 3,5% m/v, pH 5,5.

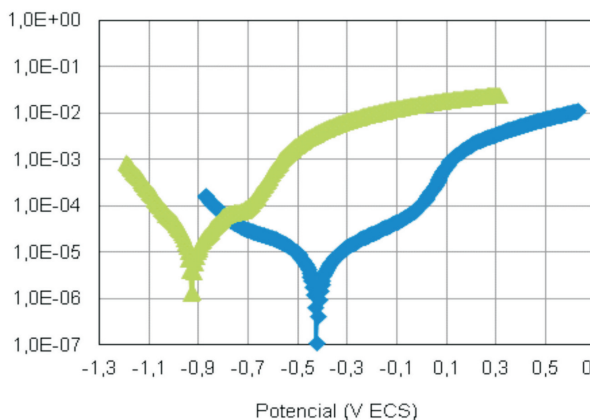


Os espectros para os corpos de prova revestidos apresentaram uma alta impedância, comportando-se como um pseudocapacitor, com uma alta resistência a polarização. O substrato sem revestimento apresentou baixa impedância para as mesmas frequências, caracterizando uma baixa resistência à polarização. Estas diferenças indicam que o

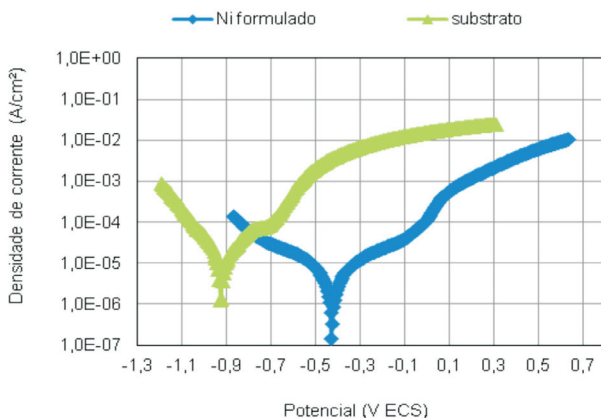
revestimento de níquel fósforo promove uma alta resistência à polarização para o substrato em meio aquoso agressivo.

As curvas de polarização, construídas pelo método potenciodinâmico em solução de NaCl 3,5% m/v, são apresentadas nas Figuras 5 e 6.

**Figura 5.** Curvas de polarização potenciodinâmicas dos corpos de prova revestidos com níquel fósforo em solução de níquel autocatalítico comercial (4 h), em solução de NaCl 3,5% m/v, pH 5,5.



**Figura 6.** Curvas de polarização potenciodinâmicas dos corpos de prova revestidos com níquel fósforo em solução de níquel autocatalítico formulado (4 h), em solução de NaCl 3,5% m/v, pH 5,5.



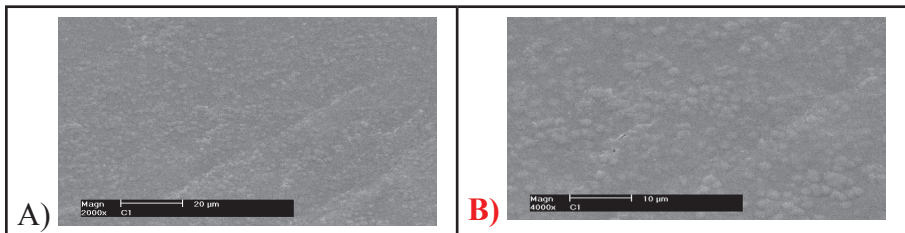
Pelas curvas de polarização, observa-se também, que ambos os revestimentos apresentaram comportamento eletroquímico semelhante. Ambos apresentaram potencial de corrosão entre  $-0,35 V_{ECS}$  e  $-0,45 V_{ECS}$ , o qual é 500 mV mais nobre que seu substrato ( $-0,9 V_{ECS}$ ). A densidade de corrente de corrosão para os corpos de prova revestidos é aproximadamente dez vezes menor do que a densidade de corrente do substrato, confirmando a menor atividade eletroquímica na superfície dos corpos de prova, também



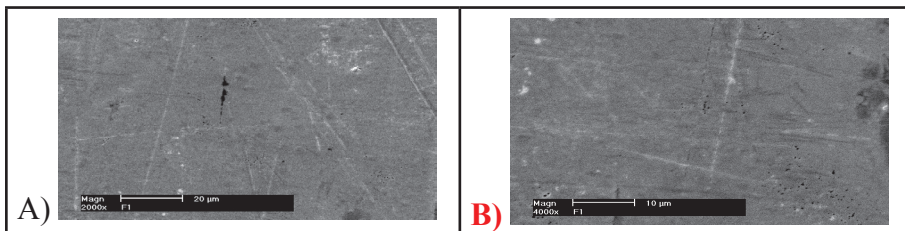
observado nos espectros de impedância eletroquímica. Resultados semelhantes foram encontrados por outros pesquisadores (KHALIFA e SAKR, 2009; MOHAMMADI e GHORBANI, 2011; SRINIVASAN et al., 2011).

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos depósitos obtidos a partir das duas soluções em estudo, para os tempos de deposição de 1 e 4 horas, são ilustradas nas Figuras 7, 8, 9 e 10, respectivamente.

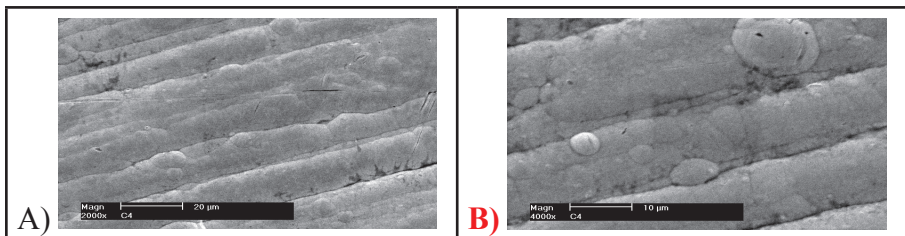
**Figura 7.** Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados por 1 hora na solução de níquel autocatalítico comercial, em duas magnificações.



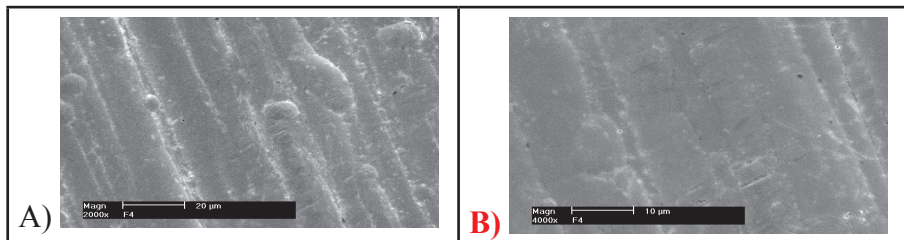
**Figura 8.** Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados por 1 hora na solução de níquel autocatalítico formulada, em duas magnificações.



**Figura 9.** Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados por 4 horas na solução de níquel autocatalítico comercial, em duas magnificações.



**Figura 10.** Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos depositados por 4 horas na solução de níquel autocatalítico formulada, em duas ampliações.

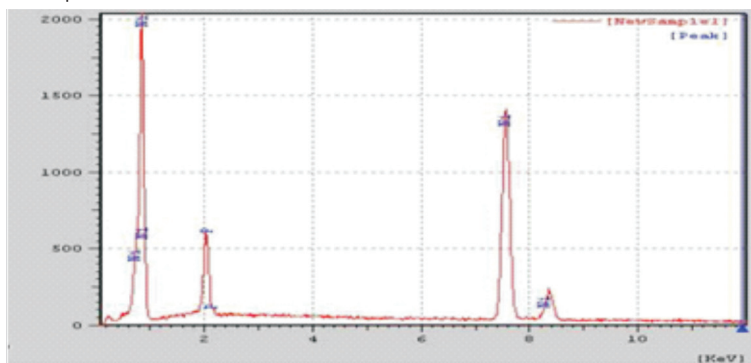


Comparando as imagens das Figuras 7 e 8, observa-se que os revestimentos, obtidos por 1 hora em ambas as soluções, foram depositados de maneira regular e uniforme. Nos depósitos obtidos pela solução comercial é possível observar que tende a formar estruturas nodulares (Figura 7). Este comportamento não é observado para os depósitos obtidos pela solução formulada (Figura 8).

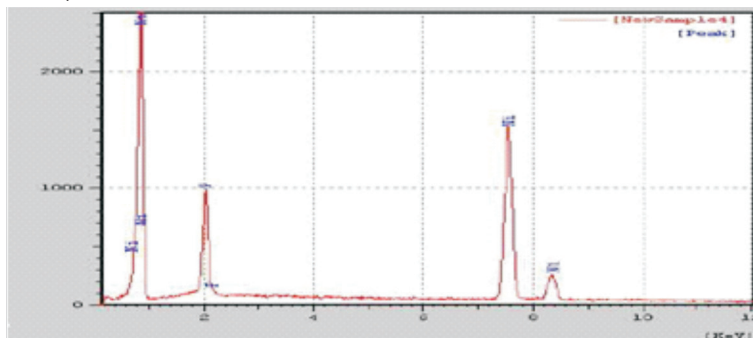
Nas Figuras 9 e 10 (revestimentos obtidos por 4 horas), pode-se observar que o crescimento do depósito seguiu as ranhuras do substrato, com a presença de poucos nódulos. Este comportamento foi diferente do observado por outros pesquisadores (KHALIFA e SAKR 2009; LIU et al., 2008; MOHAMMADI e GHORBANI, 2011), os quais obtiveram depósitos de níquel fósforo com textura nodular em toda a extensão da superfície.

Os espectros de EDS, obtidos para os corpos de prova com revestimento depositado durante 4 horas nas soluções de níquel autocatalítico comercial e formulado, são apresentados nas Figuras 11 e 12.

**Figura 11.** Espectros de energia dispersiva de raios-X do revestimento depositado durante 4 horas em solução de níquel autocatalítico comercial.



**Figura 12.** Espectros de energia dispersiva de raios-X do revestimento depositado durante 4 horas em solução de níquel autocatalítico formulado.



A Figura 11 mostra que o depósito de níquel fósforo obtido a partir da solução comercial contém aproximadamente 10% de fósforo e 90% de níquel em massa. A Figura 12 mostra que o depósito de níquel fósforo obtido a partir da solução formulada contém aproximadamente 13% de fósforo e 87% de níquel em massa.

Os espectros de DRX, obtidos para os corpos de prova com revestimento depositado durante 4 horas nas soluções de níquel autocatalítico comercial e formulado, são apresentados nas Figuras 13 e 14.

**Figura 13.** Espectro por difração de raios-X típico do depósito obtido durante 4 horas em solução de níquel autocatalítico comercial.

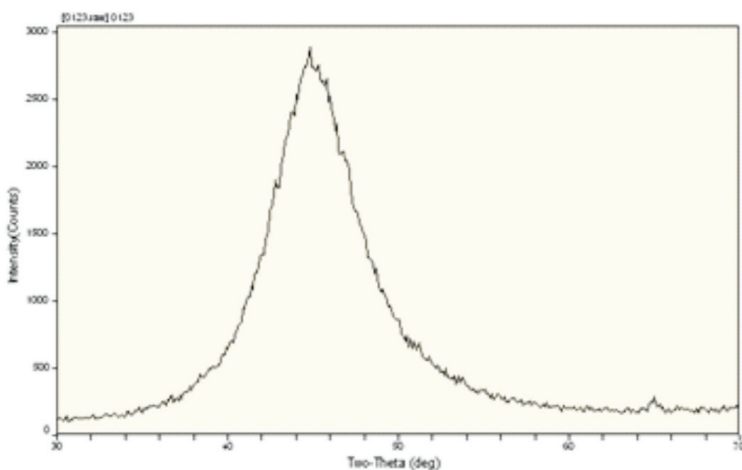
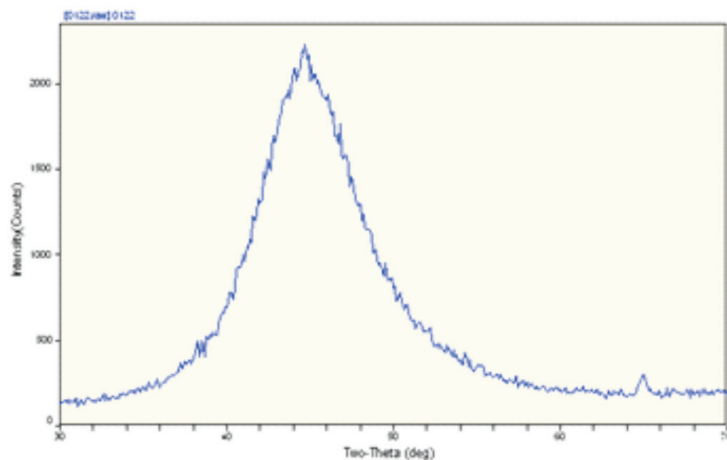


Figura 14 – Espectro por difração de raios-X típico do depósito obtido durante 4 horas em solução de níquel autocatalítico formulado.



Os espectros de DRX dos depósitos obtidos por ambas as soluções são muito semelhantes, caracterizados por um alargamento do pico na região do ângulo  $2\theta$  de  $45^\circ$ . Este alargamento tem sido associado à estrutura amorfa do níquel fósforo (KHALIFA e SAKR, 2009; LIU et al., 2008), característico de depósitos com teor de níquel acima de 7% (YOON et al., 2007).

## CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que ambas as soluções produziram revestimentos amorfos, regulares e uniformes na superfície do substrato. A solução comercial, no entanto, apresentou maior taxa de deposição e produziu depósitos com menor teor de fósforo, comparados aos obtidos pela solução formulada. Estas características, no entanto, não resultaram em diferenças no comportamento eletroquímico do aço revestido. Os depósitos obtidos por ambas as soluções autocatalíticas apresentaram atividade eletroquímica semelhante em solução agressiva de cloreto.

## REFERÊNCIAS

- BABA, N. B.; WAUGH, W.; DAVIDSON, A. M. Manufacture of Electroless Nickel/YSZ Composite Coatings. **Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology**, 2009. p. 715-720.
- BOLARIN, A. M. et al. Electroless Nickel Plating of Atomised and Sponge Iron Compacts. **Surface Engineering**, p. 364-368, 2003.
- BULASARA, V. K.; BABU, C. S. N. M.; UPPALURI, R. Effect of Surfactants on Performance of Electroless Plating Baths for Nickel-Ceramic Composite Membrane

Fabrication. **Surface Engineering**, p. 44-48, 2012.

CARDOSO, C. **Revestimentos de Níquel Químico para Proteção Contra Corrosão**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

GAO, X. L. et al. Effects of Multiple Ligand Coordinations on Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys. **Surface Engineering**, p. 295-300, 2008.

GULLA, M.; DUTKEWYCH, O. B. Electroless Nickel Solution. **Massachusetts Patente 3719508**. 6 Mar. 1973.

GULLA, M.; DUTKEWYCH, O. B. Stabilized Electroless Nickel Plating Solutions. **Massachusetts Patente 3717482**. 20 Feb..1973.

HUANG, Y. S. et al. Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite. **Electrochimica Acta**, 2004.

KHALIFA, O. R. M.; SAKR, E. Electroless Nickel-Phosphorus-Polymer Composite Coatings. **The Open Corrosion Journal**, 2009.

LEEVEER, H.; SLOMINSKI, L. J. Method and Composition for Electroless Nickel Deposition. **Connecticut Patente 4600609**. 15 Jul. 1986.

LIU, H. P. et al. Effect of Organic Additives on the Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Deposits. **Thin Solid Films**, 2008.

LIU, R.; GAO, C.; YANG, J. High Corrosion-Resistant and Long-Life-Span Electroless Nickel Process. **Metal Finishing**, 2002.

LIU, Z.; GAO, W. Scratch Adhesion Evaluation of Electroless Nickel Plating on Mg and Mg Alloys. **International Journal of Modern Physics B**, p. 4637-4642, Mar 2006.

MALFATTI, C. F. **Estudo das Propriedades de Revestimentos Compositos de Níquel**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

MOHAMMADI, M.; GHORBANI, M. Wear and Corrosion Properties of Electroless Nickel Composite Coatings with PTFE and/or MoS<sub>2</sub> Particles. **J. Coat. Technol.**, 2011.

RANI, R. U. et al. Studies on Black Electroless Nickel Coatings on Titanium Alloys for Spacecraft Thermal Control Applications. **J Appl Electrochem**, p. 333-339, 2010.

ROSSI, S. et al. Corrosion Protection Properties of Electroless Nickel/PTFE, Phosphate/MoS<sub>2</sub> and Bronze/PTFE Coatings Applied to Improve the Wear Resistance of Carbon Steel. **Surface and Coatings Technology**, 2003.

SCHULTZ, P. B.; YARKOSKY, E. F. Electroless Nickel Plating of Aluminum. **Connecticut Patente 4840820**. 20 Jun. 1989.

SINGH, D. D. N.; GHOSH, R. Electroless Nickel-Phosphorus Coatings to Protect Steel Reinforcement Bars from Chloride Induced Corrosion. **Surface e Coatings Technology**, 2006.

SINGH, R. The Application of an Electrochemical Technique to Determine the Porosity of Electroless Nickel Coatings Produced in Hypophosphite Baths. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 2003.

SRINIVASAN, K. N.; JOHN, S. Studies on Electroless Nickel-PTFE Composite Coatings. **Surface Engineering**, p. 156-160, 2005.

SRINIVASAN, K. N. et al. Electroless Deposition of Nickel-Cobalt-Phosphorus Nanoalloy. **Surface Engineering**, p. 65-70, 2011.

TAROZAITTE, R. Influence of Cu and Dicarboxylic Acid Additives on Electroless Nickel Plating. **Chemija**, p. 8-13, 2005.

VAGHEFI, S. Y. M.; VAGHEFI, S. M. M. Prediction of Phosphorus Content of Electroless Nickel-Phosphorus Coatings Using Artificial Neural Network. **Modeling**, p. 1055-1060, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas de Corrosão**. São Paulo: Editora Universidade de São Paulo, 2003.