

电沉积 Ni-Mo 镀层不同温度退火前后 微观组织与力学性能研究

刘释轩, 马晨, 许泉辉, 薛梦涵, 李杨辉, 尤杰, 张超

(南京工程学院, 南京 211167)

摘 要: **目的** 提高 Ni 基镀层的高温热稳定性与硬度。**方法** 在酸性条件下, 通过直流电沉积的方式, 在黄铜基体表面制备不同 Mo 含量的 Ni-Mo 镀层, 研究不同浓度的二水钼酸钠 (20、40、60 g/L) 以及不同温度的退火处理 (300、400、500 °C) 对 Ni-Mo 镀层微观组织及硬度的影响规律。通过 XRD、SEM、EDS 以及纳米压痕仪等设备对镀层的微观组织与性能进行表征。**结果** 随着镀液中钼酸钠含量的增加, 镀层中 Mo 含量也会逐渐提高, 晶粒尺寸减小, 结晶度下降。随着退火温度的提高, 晶粒尺寸增大, 镀层开始从非晶态向晶态转变。同时物相分析表明, 镀层中 Ni、Mo 是以固溶体的形式存在, 起到了固溶强化的作用, 增加了材料的硬度。通过纳米压痕试验, 发现镀层的硬度随着钼含量的增加而提高。Mo 含量较低时, 镀层硬度随着退火温度的升高而降低; Mo 含量较高时, 镀层硬度随着退火温度的升高出现先升高后降低; 但两种情况下镀层的硬度均远高于基体铜片。**结论** 与沉积态相比, 经 300 °C 退火处理后, Ni-Mo 镀层硬度未呈现显著变化; 500 °C 退火处理后, 镀层硬度则有所降低。因此, Mo 元素的加入可以提高 Ni 基镀层的热稳定性与力学性能。

关键词: 电沉积; Ni-Mo 镀层; 退火处理; 硬度; 微观组织

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0282-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.033

Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-Mo Films Before and After Annealing at Different Temperature

LIU Shi-xuan, MA Chen, XU Quan-hui, XUE Meng-han, LI Yang-hui, YOU Jie, ZHANG Chao

(Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the thermal stability and hardness of Ni based coating. Ni-Mo coatings with different

收稿日期: 2019-11-15; 修订日期: 2020-02-27

Received: 2019-11-15; Revised: 2020-02-27

基金项目: 南京工程学院大学生创新项目 (TB201902024); 江苏省大学生科技创新项目 (201911276099H)

Fund: Supported by the NJIT Innovation Training Program for College Students (TB201902024) and Innovation Training Program for College Students at Jiangsu Province (201911276099H)

作者简介: 刘释轩 (1999—), 男, 主要研究方向为表面工程。

Biography: LIU Shi-xuan (1999—), Male, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 张超 (1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面工程。邮箱: zhangchao@njit.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Chao (1987—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering. E-mail: zhangchao@njit.edu.cn

引文格式: 刘释轩, 马晨, 许泉辉, 等. 电沉积 Ni-Mo 镀层不同温度退火前后微观组织与力学性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 282-287.

LIU Shi-xuan, MA Chen, XU Quan-hui, et al. Investigation of microstructure and mechanical properties of electrodeposited Ni-Mo films before and after annealing at different temperature[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 282-287.

Mo content were prepared on the surface of brass substrate by direct current electrodeposition under acid condition. The influences of different concentrations of sodium molybdate dihydrate (20, 40, 60 g/L) and different annealing treatment (300, 400, 500 °C) on the microstructure and hardness of Ni-Mo coating were investigated. The microstructure and properties of the coatings were characterized by XRD, SEM, EDS and nano-indentation tester. With the increment of the contents of sodium molybdate, the contents of Mo in the coating increased gradually and the grain size was refined with the reduction of crystallinity. Upon post annealing at elevated temperature, the grain sizes of Ni-Mo coatings were coarsened and the phases were transformed from amorphous to crystalline. Meanwhile, the XRD results showed that Mo elements were dissolved in Ni matrix in the form of Ni (Mo) solid solution, presenting solution strengthening in the coatings with the increment of Mo contents. In addition, the hardness of the coating was reduced with the increase of annealing temperature, while hardness of the coating was enhanced first and then dropped at higher Mo contents. However, the hardness of the coating in both situations was far higher than that of the copper matrix. Compared with as-deposited samples, the hardness of Ni-Mo coatings changed slightly upon annealing at 300 °C, and reduced significantly at 500 °C. Thus, it is concluded that the addition of Mo can improve the thermal stability and mechanical properties of Ni-based coatings.

KEY WORDS: electrodeposition; Ni-Mo films; annealing treatment; hardness; microstructure

金属材料在物理、化学等方面有着优良的性能,应用于航空航天、机电和能源等领域,产生了可观的经济效益^[1-2]。然而金属材料的失效不仅会造成经济损失,同时还会造成飞机失事、建筑倒塌等重大安全事故。随着资源和能源的日益短缺,为了延长工件的使用寿命,通过利用电镀技术可提高材料表面的耐磨耐蚀性,也能够使材料的使用寿命获得提高。目前企业采用的保护性镀层最常见的是铬镀层,它的主要特点是硬度高、耐磨性和耐蚀性好。但是六价铬毒性很大,且很容易被人体吸收,电沉积后排放的镀铬液也会严重破坏环境,造成水源和大气污染等,已经在很多国家禁止使用^[3]。为了应对镀铬层工艺所造成的环境污染问题,常采用 Ni 基合金镀层替代铬镀层^[4]。其中, Ni-Mo 镀层制备时使用的钼酸钠溶液毒性弱、污染水平低,同时 Ni-Mo 镀层又具有良好的高温热稳定性、硬度以及耐腐蚀性^[5-6],因此 Ni-Mo 镀层拥有良好的发展前景。

Meng 等人^[7]在钢的表面制备了 Ni-Mo 镀层,结果表明,在室温下,随着 Mo 含量的增加,镀层的硬度也会逐渐提高,在 Mo 含量为 34% (原子数分数) 时,镀层的硬度达到最大,为 560HV。Lee 等人^[8]以铜为基体,利用化学镀的方式在铜基体上镀出了 Ni-Mo-P 镀层,研究了镀液成分变化对镀层的厚度及微观结构等性质的影响。实验结果证明,镀液中镍离子浓度的增加,会导致膜厚的增加,但与之相反的是,随着钼酸盐或者次磷酸盐浓度的增加,镀层的厚度减小。镀层中 Ni、Mo、P 的含量随着溶液中相应的离子浓度的增加而增加。当镀层中 Mo 含量和 P 含量达到一定程度时,镀层为非晶态结构,此时 Mo、P 的含量较高,提高了镀层的耐蚀性^[9]。然而在镀膜过程中,由于硬质膜与基体之间的物理性能(如硬度、弹性模量、热膨胀系数)的差异,使得薄膜与基体结合较差,甚至导致脱膜^[10-11]。Ni-Mo 沉积过程中,随着

镀液中钼酸钠浓度的升高, Mo 在镀层中的含量也逐渐增加。因为 Mo 与 Ni 在共沉积的过程中形成置换固溶体,晶粒尺寸减小,镀层逐渐转变为纳米晶结构。因为置换了点阵原子,且 Mo 原子半径大于 Ni 原子半径,因此产生晶格畸变,内应力增大,需要对试样进行退火处理,以消除内应力^[12-13]。随电位负移, Ni-Mo 合金的沉积电流效率逐渐低于镀 Ni 溶液中的 Ni^[14]。

Ni-Mo 镀层具有良好的高温热稳定性、硬度以及耐腐蚀性,在金属表面改性涂层中取得了越发广泛的应用^[15]。然而目前关于 Ni-Mo 镀层在不同温度下的高温组织热稳定性和力学性能尚未被系统全面地研究。本课题拟以具有不同温度下退火处理后的 Ni-Mo 镀层为研究对象,采用 XRD、SEM 观察分析 Ni-Mo 镀层高温微观组织随温度的变化规律,并利用纳米压痕测试仪来评价热处理后的电镀 Ni-Mo 镀层的力学性能,从而揭示其热稳定性与高温强化机理。

1 试验

1.1 涂层制备

本实验采用的基体材料是黄铜片。材料大小为 65 mm×100 mm×0.5 mm。预处理流程:粗磨—去离子水清洗—丙酮清洗—去离子水清洗—活化—去离子水清洗—施镀。本文在酸性条件下采用直流电电镀 Ni-Mo 镀层,镀液及工艺参数见表 1。实验中用去离子水和分析纯试剂配制镀液。

将预处理后的基体铜片接直流电源的负极,镍片接阳极放入渡槽中,镀液中钼酸钠的质量浓度分别为 20、40、60 g/L。打开直流电源,并调节为恒流模式,电流密度为 1 A/cm²,电镀时间约 15 min,电镀结束后取出铜片。对电镀后的铜片用去离子水进行清洗,用无尘布擦干后,装入试样袋中保存。对电沉积所获

表 1 Ni-Mo 镀层镀液成分及工艺条件

Tab.1 Composition of Ni-Mo plating solution and process conditions

Plating solution	Value
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 g/L
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70 g/L
H_3BO_3	35 g/L
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,40,60 g/L
Saccharin sodium	1.5 g/L
Sodium dodecyl sulfate	0.1 g/L
pH	6
Time	15 min
Stirring rate	100 r/min

得的试样进行热处理, 热处理温度为 300、400、500 °C。热处理设备为真空热处理炉, 热处理工艺如图 1 所示。分别升温至 300、400、500 °C 后保温 2 h, 接着炉冷至室温后取出。

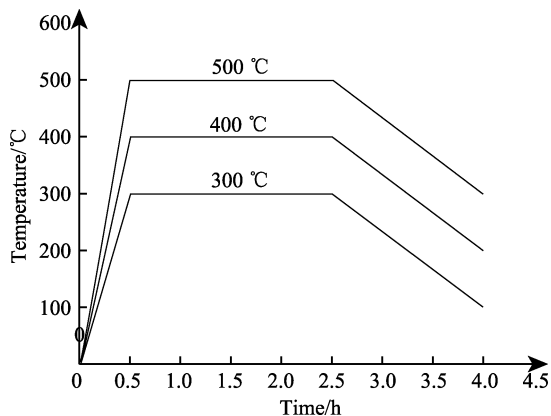


图 1 热处理工艺曲线
Fig.1 Curve of heat treatment

1.2 性能测试及组织观察

采用 HITACHI S-4800 的场发射扫描电子显微镜 FE-SEM 观察 Ni-Mo 镀层的表面晶粒形貌和大小, 采用 EDS 检测镀层元素含量。采用 XRD 衍射仪对镀层进行相分析, 利用 Jade 软件对实验所得图像进行检测处理即可得出材料中的特征相、晶粒尺寸等结果数据。将样品表面压平, 用 Bruker AXS D8-Advance X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 波长为 0.154 nm, 德国布鲁克公司) 进行测定, 加速电压为 30 kV, 测量角度 (2θ) 范围为 30°~90°, 步长为 0.02°, 扫描速度为 10 (°)/min。

2 结果及分析

2.1 Ni-Mo 镀层成分

本次实验镀层成分利用 EDS 能谱仪进行测试,

测试结果见表 2。可以看出, 随着钼酸钠含量的增加, 镀层中钼的含量也会逐渐增大, 但是增加的速度在呈现出减缓的趋势。这主要是因为虽然钼酸钠在溶液中的浓度增加, 但其本身并不能够直接沉积, 需要借助 Ni 来进行诱导共沉积。随着钼酸钠浓度的增加, 镀液中镍离子和钼离子的比例逐渐失衡, 镍离子相对浓度降低, 导致虽然钼离子沉积率增长, 但是增长的幅度降低。

表 2 不同钼酸钠浓度所制备的 Ni-Mo 镀层中 Ni 与 Mo 元素含量

Tab.2 Contents of Ni and Mo in Ni-Mo coating with different concentration of sodium molybdate

Sodium molybdate concentration/(g·L ⁻¹)	Ni/at. %	Mo	
		wt. %	at. %
20	85	26	15
40	70	41	30
60	58	52	42

2.2 Ni-Mo 镀层 XRD 结果分析

钼酸钠质量浓度为 40 g/L 时所制备的 Ni-Mo 涂层及其经不同温度热处理后的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看到, 未经热处理的镀层的 XRD 图像存在衍射峰。通过对比可以得知, 此峰对应的物相为 Ni(Mo) 固溶相, 但是该 XRD 图谱存在着很多的杂峰, 且衍射峰的强度不高。这可以说明该镀层的结晶度不高, 为晶态和非晶态之间。同时可以注意到, 该衍射峰较正常的纯 Ni 镀层的衍射峰存在一定程度的左偏移, 偏移量约 0.8°。这是因为 Mo 原子的原子半径大于 Ni 原子, 在两者共沉积的过程中, Mo 原子取代 Ni 晶格点阵上的原子形成置换固溶体, 由于两者原子半径的差别产生晶格畸变, 最终导致衍射峰发生了一定程度的偏移。从该衍射峰中还可以看出, Ni(Mo) 固溶相是沿着 (111) 生长的, 这是晶体择优取向产生的

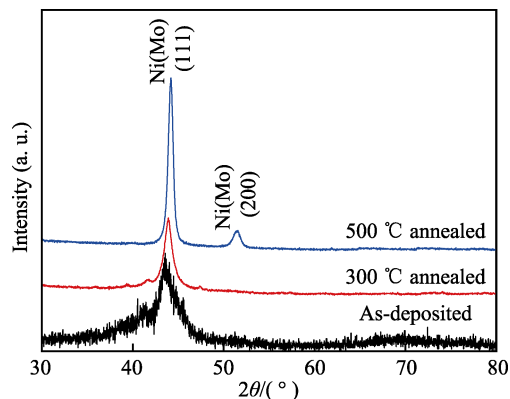


图 2 40 g/L 钼酸钠镀液制备的 Ni-Mo 镀层在不同退火温度下的 XRD 结果

Fig.2 XRD results of Ni-Mo coating prepared by 40 g/L sodium molybdate solution at different annealing temperatures

结果。因为 Ni 的点阵结构为面心立方，所以虽然 Mo 原子置换了 Ni 晶体点阵上的原子，但最终 Ni(Mo)固溶相的晶体点阵结构依然为面心立方，且密排面为 (111)面。面心立方结构的 Ni(111)面为原子的密排面，在沉积过程中，堆砌的原子为减少表面能，更加趋向于在密排面上进行沉积和生长。

对于在 300 °C 退火的试样，观察其衍射峰可以发现，除了自身的特征峰外，并没有其他杂峰出现，但是其衍射峰的峰强依旧不高。这说明经过 300 °C 退火后，镀层已经开始由非晶态向晶态转变，但是并没有转变完全，镀层依旧处于晶态和非晶态之间。其衍射峰和未经过退火的镀层的衍射峰基本类似，存在 Ni(Mo)固溶相，且相沿着(111)面生长。对于 500 °C 退火的试样，可以观察到其衍射峰的强度较高，且几乎没有杂峰的存在，可以判断出该镀层的结晶度很高，大部分非晶态组织已经转变成了晶态组织。同时，除了密排面(111)面生长以外，还在(200)面检测到了 Ni(Mo)固溶相，说明物相开始沿着新的平面生长。这是因为在 500 °C 下发生了回复和再结晶现象，有更多的等轴晶生成，不会出现择优取向，物相就会沿 (200)晶面生长。

对比三个不同工艺下的衍射峰可以发现，随着热处理温度的提高，衍射峰的强度不断增加，镀层的结晶度越来越高。当温度达到 500 °C 时，新的衍射峰出现，等轴晶粒开始出现，使得 Ni-Mo 固溶体相开始沿着新的晶面增长。虽然衍射峰的强度逐渐提高，但是随着温度的增加，峰宽开始越来越窄，这说明物相的晶粒尺寸在增大。同时可以观察到 Ni-Mo 固溶体相的衍射峰存在略微向右偏移的情况，说明固溶体中有 Mo 析出，但是因为析出的 Mo 含量不高，故 XRD 无法检测出来。

晶粒尺寸是衡量材料部分性能的一个很重要的指标，比如其对材料的硬度影响比较大。一般情况下，晶粒越细小的材料，硬度越高。晶粒细化是指通过细化单位体积内的晶粒，增加单位体积内晶界的面积来提高金属的硬度和强度。其原理是当材料发生受力变形时，晶粒内的位错开始移动和增殖，当位错滑移至晶界处时，位错的滑移被晶界阻挡。这样一个晶粒的塑性变形就只能在这个晶粒内部发生传递，不会传递到其他晶体内部，同时因为细晶产生了大量的晶界，位错运动到晶界处发生塞积，阻碍位错运动，从而材料的强度和硬度有所提高。根据谢乐公式 $d=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ ，利用 XRD 结果可计算出纳米材料的平均晶粒尺寸。其中 K 为谢乐常数，通常情况下 $K=0.9$ ； λ 为 X 射线波长 ($\lambda=1.5406\text{ nm}$)， β 为在扣除仪器本身的衍射宽度之后样品的半高峰宽 (FWHM)，通过弧度单位 Rad 来表示； θ 为 Bragg 衍射角。当薄膜样品的晶粒尺寸在 1~100 nm 范围内时，由谢乐公式计算的晶粒尺寸与实际尺寸接近。

由表 3 可知，钼酸钠质量浓度为 40 g/L 所制备的 Ni-Mo 涂层，未热处理时，晶粒尺寸为 8.3 nm，随着热处理温度的升高，晶粒尺寸不断增加。经 500 °C 热处理后，Ni-Mo 涂层的晶粒尺寸为 21.8 nm。根据 Hall-Petch 公式可知，该薄膜对应的硬度将有所下降，这将在纳米压痕实验分析部分加以验证。

表 3 40 g/L 钼酸钠镀液所制得的 Ni-Mo 镀层在不同退火温度下的晶粒尺寸
Tab.3 Grain size of Ni-Mo coating prepared from 40 g/L sodium molybdate solution at different annealing temperatures

Annealing temperature/°C	Grain size/nm
25	8.3
300	15.1
500	21.8

从图 3 可以发现，在 500 °C 的退火处理下，随着钼含量的升高，衍射峰的强度逐渐减小，但是峰宽增加。可以判断，晶粒尺寸减小，而且结晶度下降，此时试样处于纳米晶结构。促成这种转变的原因是 Ni、Mo 尺寸的差异以及固溶体之间键合不同抑制了晶粒的长大。通过谢乐公式计算，由表 4 可知，相同温度下高钼含量的涂层晶粒较小，表明钼原子使涂层的晶粒变小，这能增大涂层的硬度，对提高材料的硬度有利。

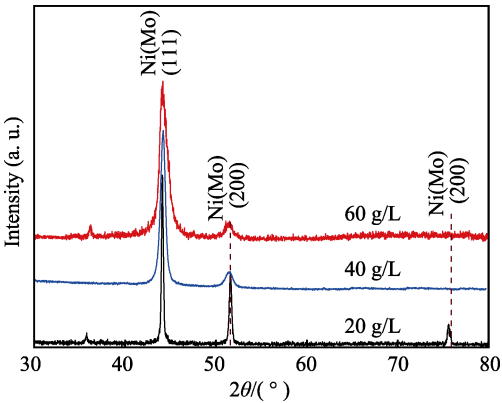


图 3 不同钼酸钠浓度镀液制备的 Ni-Mo 镀层经 500 °C 退火后的 XRD 结果
Fig.3 XRD results of Ni-Mo coating prepared by solution with different concentration of sodium molybdate upon post-annealing at 500 °C

表 4 不同浓度钼酸钠镀液制备的 Ni-Mo 镀层经 500 °C 退火后的晶粒尺寸
Tab.4 Grain size of Ni-Mo coating prepared by solution with different concentration of sodium molybdate at 500 °C annealing temperature

Concentration of sodium molybdate/(g·L ⁻¹)	Grain size /nm
20	23.4
40	21.8
60	20.3

2.3 Ni-Mo 镀层的微观组织

从图 4 可以发现,镀层基本全覆盖了基体铜片,且镀层较为均匀,对铜片有保护作用。在室温以及 300 °C 退火后,镀层为纳米晶结构,晶粒较小。由于扫描电镜分辨率不够高,因此通过所得 SEM 图片无法观察到晶粒的尺寸。当退火温度达 500 °C 时,可以观察到大量的晶粒和晶界,说明镀层结晶度变高,晶粒尺寸较 300 °C 退火及常温下的镀层增

大,不利于提高镀层的硬度。图 4 中也可以观察到很多的等轴晶粒,这也证实了上文中 XRD 关于出现新的衍射峰的推论是正确的。总体来看,随着退火温度的升高,镀层逐渐由非晶态向晶态转化,晶粒也逐渐变得粗大。同时因为较高的钼含量,形成固溶体,产生较大的畸变能,内应力堆积阻塞,使镀层产生微裂纹,与之前的 XRD 图谱分析结果相一致。

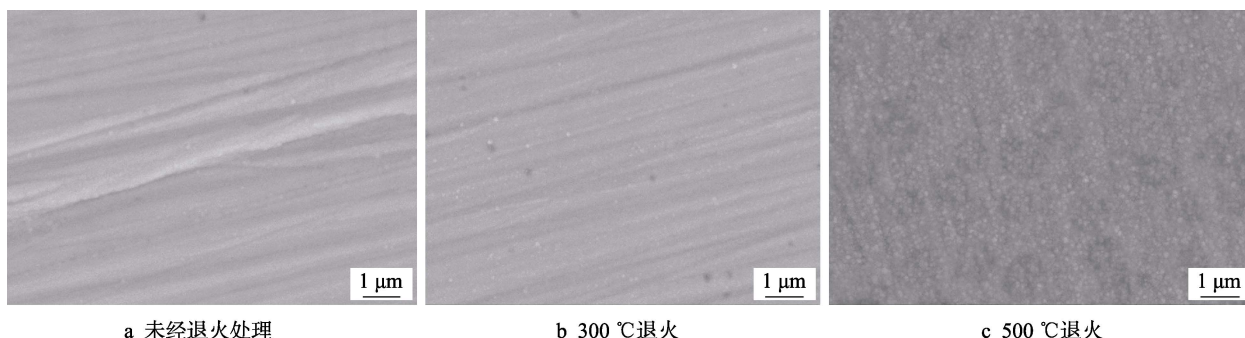


图 4 钼酸钠质量浓度为 40 g/L 制得的 Ni-Mo 镀层及其在不同温度下退火后扫描电镜图像

Fig.4 SEM images of Ni-Mo coating with sodium molybdate concentration of 40 g/L at different annealing temperatures: a) without annealing; b) annealing at 300 °C; c) annealing at 500 °C

2.4 热处理前后 Ni-Mo 镀层的硬度

本次实验采用纳米压痕仪来表征镀层的硬度。纳米压痕测量硬度共有三个阶段,分别是加载、保持载荷以及卸载。原始铜片基体的硬度为 1.6 GPa,在电镀过后,合金镀层的硬度要大于铜片,而且随着钼酸钠含量的提高,镀层的硬度也逐渐增大。这主要是由于 Ni、Mo 在发生共沉积时,Mo 原子取代了 Ni 晶格点阵上的原子,形成了置换固溶体,因为 Mo 原子的直径略高于 Ni 原子,因此造成了晶格畸变,增大了位错运动的阻力,发生了固溶强化。从图 5 可以发现,随着镀层中钼含量的增加,镀层的硬度也逐渐增大。这主要是因为钼含量的增加,导致镀层中形成更多的

置换固溶体,起到更好的固溶强化效果,镀层硬度也就随之提高。

镀液中钼酸钠质量浓度达 40 g/L 时,镀层经不同温度退火后的硬度变化曲线如图 6a 所示。从图中可以发现,镀层的硬度一直处于下降的趋势,且趋势越来越明显。这主要是因为该浓度下镀层的结晶性较好,在退火温度升高的情况下,晶体尺寸增大,硬度下降。镀液中钼酸钠质量浓度达 60 g/L 时,镀层经不同温度退火后的硬度变化曲线如图 6b 所示。从中可以发现,退火温度在 300 °C 以下时,对镀层硬度的提升有积极的效果。当退火温度在 300~500 °C 时,镀层的硬度反而呈现下降的趋势。硬度升高的主要原因是,当退火温度在 300 °C 以下时,镀层的结晶度不高,处在非晶态向晶态的转变过程中。此时随着温度的升高,会出现晶界弛豫的现象,晶界处缺陷开始被消除,晶界趋于稳定,镀层的硬度升高。除了主要原因,还有以下两个原因:第一,在 XRD 图谱中可以得知镀层中存在着 Mo 析出的现象,Mo 在晶界处偏析,晶界处高浓度的 Mo 阻碍了退火过程中晶界的运动,从而阻碍了晶粒的生长再结晶,起到了钉扎的作用;第二,可能是因为随着退火温度的升高,在亚稳定相向稳定相转变的过程中,有稳定相析出,起到钉扎的作用,提高镀层的硬度。但这两种原因还需要更多的实验进行验证。在 300 °C 以后,因为结晶度升高,晶界弛豫对镀层硬度的提升效果没有晶粒尺寸变大带来的硬度下降的效果强,因此硬度开始下降。

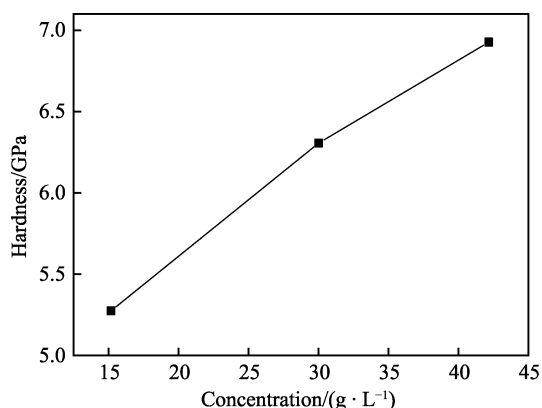


图 5 不同钼酸钠浓度镀液制备的 Ni-Mo 镀层硬度变化曲线
Fig.5 Hardness curve of Ni-Mo coating prepared with different concentration of sodium molybdate solution

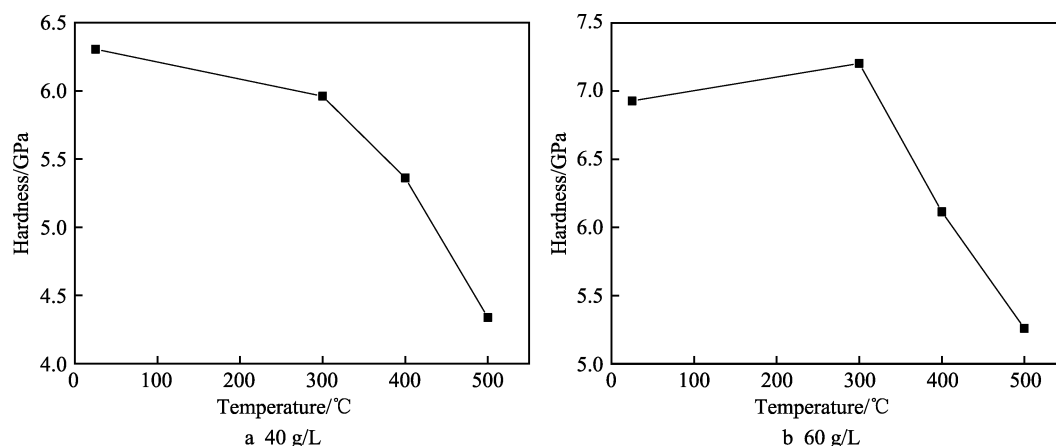


图 6 不同浓度钼酸钠镀液制备的 Ni-Mo 镀层的硬度随退火温度的变化曲线

Fig.6 Hardness curve of Ni-Mo coating prepared by different concentration of sodium molybdate solution at different annealing temperatures

3 结论

本实验使用了直流电镀的方式制备 Ni-Mo 合金镀层,通过对 Ni-Mo 镀层组织性能进行表征,得到以下结论:

1) 由于 Ni、Mo 之间形成置换固溶体,在不对镀层进行热处理的情况下,随着镀层中钼含量的增大,镀层的硬度也增大,在钼酸钠质量浓度为 60 g/L 时,镀层硬度可达 6.9 GPa。

2) Ni-Mo 镀层经 300 °C 退火处理后,当镀层中 Mo 含量不高于 30% (原子数分数),镀层硬度有所降低。Mo 的原子数分数为 42% 时,镀层硬度略微升高。随着退火温度升高至 500 °C, Ni-Mo 镀层的硬度均呈现显著地下降,其硬度仍远高于基体。因此, Ni-Mo 镀可以提高 Ni 基镀层的热稳定性与力学性能。

参考文献:

- [1] GURRAPP A I, BINDER L. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review[J]. Science and technology of advanced materials, 2008, 9(4): 043001.
- [2] SEQUEIRA C A C, CARDOSO D S P, AMARAL L, et al. On the performance of commercially available corrosion-resistant nickel alloys: A review [J]. Corrosion reviews, 2016, 34(4): 187-200.
- [3] CHANG S, PYUN Y S, AMANOV A. Wear enhancement of wheel-rail interaction by ultrasonic nanocrystalline surface modification technique[J]. Materials, 2017, 10(2): 188.
- [4] VITRY V, BONIN L. Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions[J]. Surface & coatings technology, 2017, 311: 164-171.
- [5] HU J, SHI Y N, LU K. Thermal analysis of electrodeposited nano-grained Ni-Mo alloys[J]. Scripta materialia, 2018, 154: 182-185.
- [6] AHMAD Y H, TIEN TONG J, NAR M, et al. Characterization and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Mo-silicate platelet nanocomposite coatings[J]. Surface & coatings technology, 2014, 259: 517-525.
- [7] MENG X, SHI X, ZHONG Q, et al. Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Cu-Mo alloy coatings[J]. Journal of materials engineering and performance, 2016, 25(11): 4735-4740.
- [8] LEE H M, CHAE H, KIM C K. Electroless deposition of Ni-Mo-P films using alkali-free chemicals for capping layers of copper interconnections[J]. Korean journal of chemical engineering, 2012, 29(9): 1259-1265.
- [9] HAN Q, CUI S, PU N, et al. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium[J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(11): 5194-5201.
- [10] DONTEN M, CESIULIS H, STOJEK Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths[J]. Electrochimica acta, 2005, 50(6): 1405-1412.
- [11] 李凝, 高诚辉. 热处理对混晶结构 Ni-Mo 合金镀层电化性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(8): 130-134.
- [12] LI N, CHEN W Z, JING B D, et al. Preparations and properties of amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloy coating obtained by electrodeposition[J]. Advanced materials research, 2010, 148-149: 674-678.
- [13] KAPOOR G, LÁSZLÓ P, ÉVA F, et al. The influence of Mo addition on the microstructure and its thermal stability for electrodeposited Ni films[J]. Materials characterization, 2018, 145: 563-572.
- [14] ZHANG Cong, LIU Yu-ling, DU Yong, et al. Thermodynamic assessment of the Co-Mo-Ni and Mo-Ni-W ternary systems[J]. Calphad, 2016, 55: 243-251.
- [15] BELTOWSKA-LEHMAN E, BIGOS A, INDYKA P, et al. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings[J]. Surface & coatings technology, 2012, 211: 67-71.