

非晶 Ni-Mo-P 镀层微观组织结构演变对耐蚀性的影响

赵冠琳, 刘树帅, 吴东亭, 邹 勇

(山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘 要: 为了探讨非晶 Ni-Mo-P 镀层中微观组织和结构的变化对镀层耐腐蚀性能的影响,利用化学镀方法制备出非晶 Ni-Mo-P 镀层,随后对其进行 250 ℃ 不同时间的热处理,获得了 5 种具有不同微观组织结构的镀层。利用 XRD 曲线和其对应的径向分布函数对镀层的微观结构进行分析。利用 TEM 方法对镀层的微观组织进行观察和分析。通过 DSC 曲线放热峰的面积可以粗略估计非晶镀层中微观颗粒和有序团簇所占的比例。利用电化学方法研究镀层在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的耐腐蚀性能并利用 XPS 方法对腐蚀产物进行分析。结果表明: 250 ℃ 热处理后,镀层整体仍保持非晶结构特征,但内部的微观组织和结构均发生变化。随着热处理时间的延长,非晶镀层中微观颗粒和有序团簇所占比例增大,析出晶体相的种类也在增多,镀层的耐蚀性能在逐渐变差。

关键词: 非晶镀层; 热处理; 微观结构; 有序团簇; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.441

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)06-0093-07

Influence of Microstructure Evolution on Corrosion Resistance of Amorphous Ni-Mo-P Coating

ZHAO Guanlin, LIU Shushuai, WU Dongting, ZOU Yong

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: In order to investigate the influence of microstructure evolution on corrosion resistance of amorphous Ni-Mo-P coating, the amorphous Ni-Mo-P coating was prepared by electroless plating method, and then five coatings with different microstructure were obtained by heat treatment at 250 ℃ for different time. The local atomic structure of these coatings were analyzed by XRD patterns and the corresponding atomic pair distribution functions. TEM results were used to analyze coatings microstructure. The proportion of microscopic particles and order clusters in amorphous matrix was rough estimated through the DSC exothermic peak areas. Corrosion resistance in 0.5 mol/L sulfuric acid solution was investigated via electrochemical techniques and the corrosive products were evaluated by XPS method. Results show that all annealed coatings still remain amorphous structure, as a contrast, the microstructures are changed. With the heating time increased, the content of microscopic particles and order clusters inside the matrix is increasing, and more types of crystal phases appear. Meanwhile, the decreasing of corrosion resistance of these coatings is in agreement with the extension of heating time.

Keywords: amorphous coating; heat treatment; microstructure; order cluster; corrosion resistance

收稿日期: 2020-11-21; 修回日期: 2020-12-05

通信作者: 赵冠琳(1983-),女(汉),实验师,博士,研究方向:材料表面改性;E-mail: zhaoguanlin@sdu.edu.cn

基金项目: 山东省重点研发计划(2019GGX102072); 山东省自然科学基金(ZR2020ME165); 国家自然科学基金(51975331)

Fund: Supported by Key Technology Research and Development Program of Shandong(2019GGX102072), Shandong Provincial Natural Science Foundation(ZR2020ME165) and National Natural Science Foundation of China(51975331)

引用格式: 赵冠琳, 刘树帅, 吴东亭, 等. 非晶 Ni-Mo-P 镀层微观组织结构演变对耐蚀性的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 93-99.

ZHAO G L, LIU S S, WU D T, et al. Influence of microstructure evolution on corrosion resistance of amorphous Ni-Mo-P coating [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 93-99.

0 引言

非晶镍基镀层具有优异的耐蚀性、耐磨性、抗磁性等^[1-3]。二元 Ni-P 镀层,三元 Ni-P-X 镀层,以及多元 Ni-P-X-Y 镀层和各种多元多层镀层已经被广泛应用于不同工业领域中^[4-6]。

非晶镍基镀层的耐蚀性能优于相同种类的纳米晶或晶体镀层,广义上认为,这是因为非晶镀层中没有明显的晶界、位错等缺陷。随着研究的深入,非晶镀层虽然拥有优异的耐腐蚀性能,但其本身耐腐蚀性能也会受到一些因素的影响,如,镀层的非晶化程度;不同添加元素的影响;腐蚀介质的更换等。实际上,这些非晶镀层内部并不是完全无序的,它会存在短程有序结构、中程有序结构,甚至少量的长程有序结构^[7]。Bozzini 等^[8]的研究表明,利用自催化化学沉积法制备的非晶 Ni-P 镀层中出现了有序团簇。有序团簇与析出的稳定晶体相是不同的,它应该属于短程或中程有序结构,是一种不完全晶体结构。当外界条件允许时,这种有序团簇会继续向晶体相转变。对非晶镀层进行热处理时,当热处理温度低于其结晶温度时,在一定的热处理时间内,镀层仍可保持非晶态结构特征,但其内部有序团簇的大小和数量却会发生改变。之前的研究发现,有序团簇的尺寸增大后会使团簇和基体之间成分的差异变大,进而降低非晶 Ni-P 镀层的耐蚀性能^[9]。

钼元素本身性能优异,具有高硬度、高熔点、良好的导电导热性能以及优异的耐腐蚀性能。其作为第三方添加元素后,可以制备出三元 Ni-Mo-P 镀层。但目前关于非晶 Ni-Mo-P 镀层的耐腐蚀性能与其内部有序团簇的相关研究还较少。

试验主要研究非晶 Ni-Mo-P 镀层在经 250 °C 热处理后,其内部的微观结构和组织变化情况,以及这种变化与其耐腐蚀性能之间的关系如何。利用 XRD 和 TEM 方法对非晶镀层的微观组织结构进行分析。利用 DSC 方法对非晶镀层中微观颗粒和有序团簇所占比例进行粗略估计。利用电化学技术研究镀层在硫酸溶液中的耐腐蚀性能。利用 XPS 方法对试样表面的腐蚀产物进行分析。最后讨论镀层的耐腐蚀性能与其微观组织结构之间的关系。

1 试验准备

选用低碳钢作为基体材料。基体材料的预处理过程包括抛光、碱洗、酸洗和敏化。随后,将基体材料放置于化学镀液中施镀,镀液温度 88 °C 左右,施镀时间不低于 4 h。化学镀层中的元素 Ni、P、Mo 分别来自硫酸镍、次磷酸钠和钼酸钠。镀后需用大量等离子水对材料进行冲洗,干燥后备用。EDS 结果表明,施镀后获取的非晶镀层成分(质量分数)为 Ni-4.31% Mo-12.89% P。随后将获取的镀层在 250 °C 的氩气气氛中进行热处理,时间分别是 1、4、12 和 20 h。

利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(Cu K α)获取镀层的 XRD 衍射结果。随后利用径向分布函数对获取的衍射结果进行分析,进而得到相应镀层的一系列非晶结构参数。

径向分布函数(PDF), $g(r)$, 描述了体系中与某一原子相距 r 处出现另一原子的概率。该函数可以反映原子分布的有序情况^[10]。计算公式如下:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^\infty Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ \quad (1)$$

式中, r 是参考球面的半径; $\rho(r)$ 是原子密度函数; ρ_0 是平均原子密度。

利用 Topcon EM-002B 型透射电子显微镜对镀态和热处理后的镀层进行微观组织形貌观察和分析,加速电压 120 kV。DSC 测试选用 Labsys Evo-TG-DSC 型差示扫描量热仪来进行。测试温度范围为 300 ~ 900 K。升温速率为 20 K/min。保护气体为高纯氩气,参比试样为 Al₂O₃。

尝试利用 DSC 方法对镀层中非晶组织在镀层中所占的比例进行分析^[11-12]。式(2)、(3)分别给出结晶度 X_c 和恒速升温 DSC 曲线条件下相变热 ΔH 的计算公式。

$$X_c = 1 - X_A = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, X_A 为非晶部分相的含量; ΔH_0 为百分非晶试样的相变热; ΔH 为试样中非晶态部分向晶态转变的相变热。

$$\Delta H = \frac{K}{mU} \int_{T_s}^{T_f} \frac{dQ}{dt} dT = \frac{K}{U} A \tag{3}$$

式中, K 为仪器参数; m 为被测试样的质量; U 为升温速率; T_s 为试样的初始转变温度; T_f 为试样的转变结束温度; $\frac{dQ}{dt}$ 为热流速率; A 为单位质量试样的相变峰面积。

通过上述公式可知, 在其他条件相同的情况下, 随单位质量试样的相变峰面积的减小, 镀层的结晶度在增大, 即镀层中非晶组织的含量在减少。也就是说, 在相同条件下, DSC 曲线中放热峰所包含的面积越大, 则非晶镀层中微观颗粒和有序团簇的总量就越少。

利用 Model Aut84886 型电化学工作站进行电化学测试。选用动电位扫描法来获得镀层的极化曲线, 扫描速率为 0.5 mV/s。后期利用 Tafel 方法对极化曲线进行处理, 获取相应的腐蚀速

率值。利用 ESCALAB250 (Thermo fisher scientific) 光电子能谱仪, 对非晶镀层进行表面腐蚀产物的化学元素分析, 以此来推断腐蚀产物的类型。其中, X 射线激发源为 Al K α (1486.6 eV), 用 C 1s 的结合能作为内标, 对测得的谱峰进行校正。

2 结果与讨论

图 1 分别给出镀态和经 250 ℃ 不同时间热处理后的 5 种 Ni-Mo-P 试样的 XRD 曲线和对应的径向分布函数 $g(r)$ 曲线图。所有 XRD 曲线中均没有出现明显且尖锐的衍射峰, 仅在 45° 附近出现一个近似对称分布的“馒头”峰, 说明镀态以及热处理后的镀层宏观上均呈现无序排列状态, 所有镀层均拥有典型的非晶态结构特征。但通过给出的 $g(r)$ 曲线还是可以看出镀层内部的微观结构发生了变化。利用公式计算获取镀层的非晶结构参数列于表 1 中。

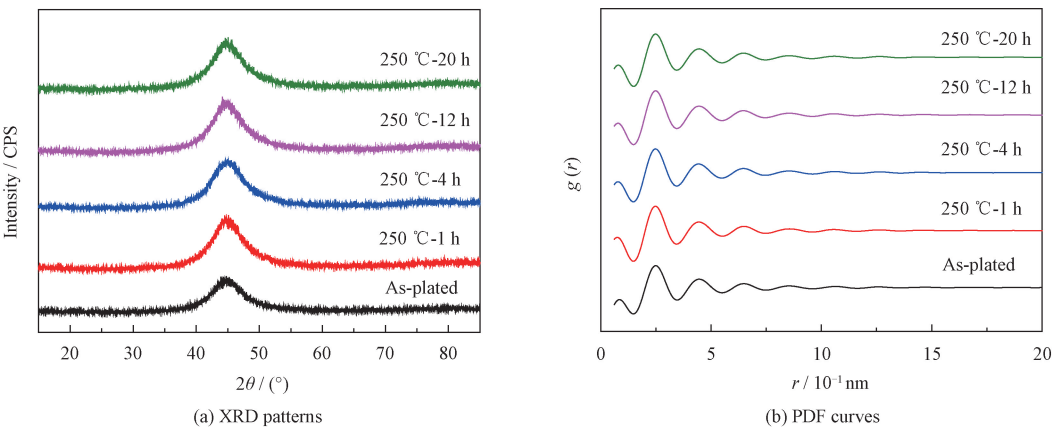


图 1 镀态与热处理后 Ni-Mo-P 镀层的 XRD 结果
Fig. 1 XRD results of as-plated and annealed Ni-Mo-P coatings

表 1 镀态与热处理后 Ni-Mo-P 镀层的非晶结构参数
Table 1 Amorphous structure parameters of as-plated and annealed Ni-Mo-P coatings

Samples	First coordination radius / (10 ⁻¹ nm)	Correlation radius / (10 ⁻¹ nm)	Atomic number of cluster
As-plated	2.478	11.96	480
250 °C-1 h	2.478	12.90	603
250 °C-4 h	2.478	12.94	608
250 °C-12 h	2.478	12.92	606
250 °C-20 h	2.478	12.96	611

从结果来看, 镀层内部有序团簇的第一配位半径值相同, 说明热处理后镀层的非晶结构状态

不变。有序团簇的尺寸和原子数整体上是随加热时间的延长而小幅增大, 但局部有反复的现象。这之前 Ni-P 镀层的研究有所不同, 之前的研究表明非晶 Ni-P 镀层在经 250 ℃ 不同时间热处理后, 其内部的有序团簇尺寸和原子数均有明显变化^[9]。这或许与添加的 Mo 元素可以在一定程度上抑制有序团簇的生长有关。

图 2 给出镀态和经 250 ℃ 不同时间热处理后 Ni-Mo-P 镀层的 TEM 结果。图 2(a) 可以看出镀态镀层的明场像呈现出无序弥散分布状态, 其对应的傅里叶变换图谱和衍射环也进一步说明该镀层拥有非晶结构特征。然而, 衍射环结果也

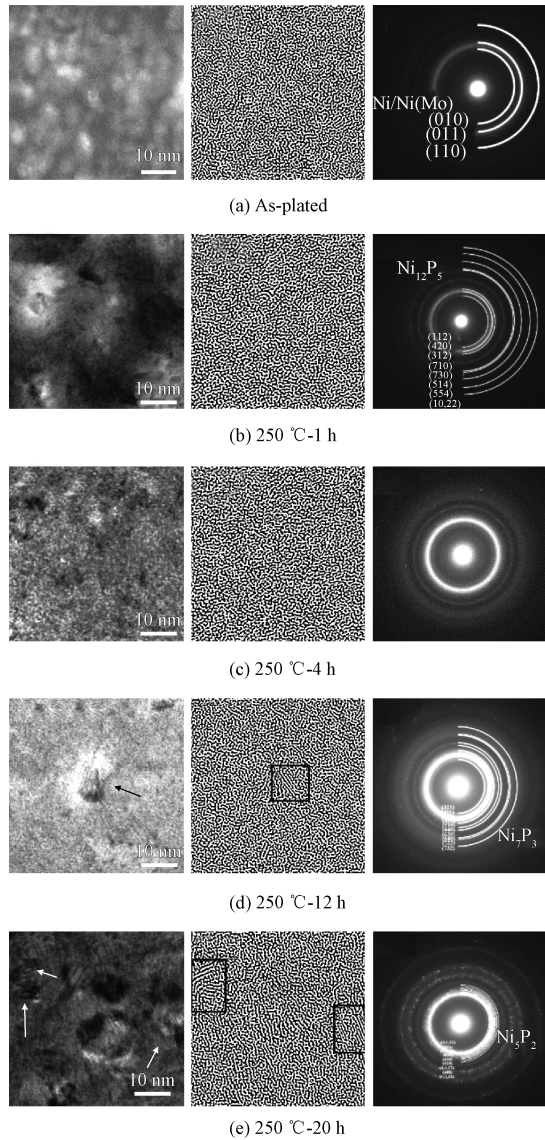
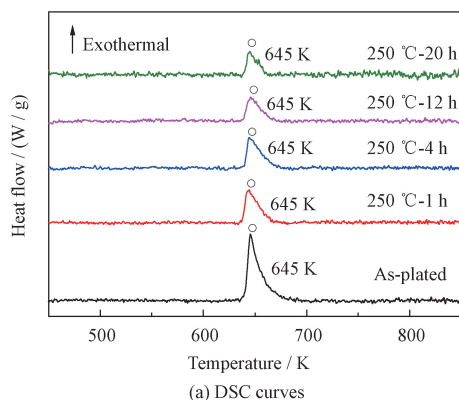
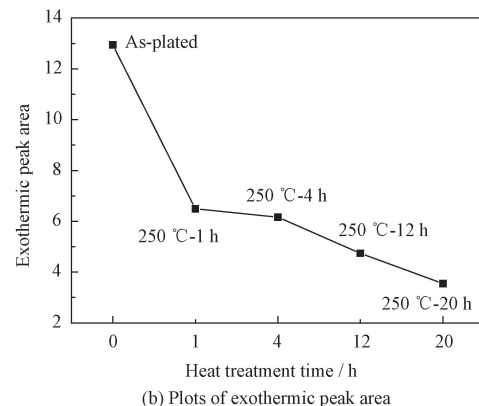


图2 三元 Ni-Mo-P 镀层的 TEM 明场像,傅里叶转换图以及衍射环结果

Fig. 2 Bright field images, corresponding Fourier transform images and diffraction rings of Ni-Mo-P coatings



(a) DSC curves



(b) Plots of exothermic peak area

图3 镀态与热处理后 Ni-Mo-P 镀层的 DSC 结果

Fig. 3 DSC results of as-plated and annealed Ni-Mo-P coatings

表明镀层中仍然存在少量的纳米相 Ni。因为 Mo 元素在镀层中的主要存在形式是固溶到 Ni 元素中,形成 Ni(Mo) 固溶体^[13-14]。因此常用 Ni/Ni(Mo) 来表示 Ni-Mo-P 镀层中出现的纳米晶或晶体 Ni。图 2(b)~(e) 分别给出经 250 °C 不同时间热处理后镀层的 TEM 结果。明场像和傅里叶变换图谱结果表明,热处理后的镀层整体仍保持典型的非晶结构特征,这与镀层的 XRD 结果是一致的。随着热处理时间的延长,当加热时间为 12 和 20 h 时,镀层中开始出现一些明显的有序组织(图中以箭头和方框进行标识)。通过对镀层衍射环进行标识(重复出现的晶相不再重复标识),可以发现,250 °C-1 h 和 250 °C-4 h 镀层中存在两种纳米晶相 Ni/Ni(Mo) 和 Ni₁₂P₅。在 250 °C-12 h 镀层中,除了 Ni/Ni(Mo) 和 Ni₁₂P₅ 外还出现了新的纳米晶 Ni₇P₃。在 250 °C-20 h 镀层中,纳米晶种类进一步增多,分别是 Ni/Ni(Mo)、Ni₁₂P₅、Ni₇P₃ 和 Ni₅P₂。

为了考察镀态及热处理后镀层内部微观颗粒和有序团簇这些粒子总量的变化情况,对镀态及 250 °C-1 h、250 °C-4 h、250 °C-12 h、250 °C-20 h 这 5 种试样进行 DSC 测试。图 3(a) 给出这 5 种 Ni-Mo-P 试样的 DSC 曲线。从结果来看,所有镀层均只在 645 K 存在一个明显的放热峰,说明所有镀层均只存在一段明显的晶化过程,应该是对应着非晶态组织向稳定晶体相 Ni₃P 和 Ni/Ni(Mo) 的转变。上述 TEM 结果显示,镀层中会随热处理时间的延长出现多种类型的纳米晶颗粒,这些纳米晶颗粒都是不稳定中间相,在加热过程中会迅速向稳定晶体相 Ni₃P 发生转变。但

是在 DSC 曲线中没有发现另外的相对应的放热峰,其原因可能是,非晶 Ni-Mo-P 镀层在 250 °C 加热条件下,可以保持良好的非晶结构状态(图 1 所示 XRD 结果),虽然会形成一系列的纳米晶颗粒,但是颗粒数量少、尺寸小,整体含量也不多。在这种情况下,这些纳米晶颗粒转变成 Ni_3P 的放热峰基本不会在 DSC 曲线中单独出现。图 3(b) 给出了上述 5 种试样 DSC 曲线放热峰面积的变化趋势图。随热处理时间的延长,放热峰面积呈下降趋势,说明镀层中非晶组织的量在逐渐减小。换言之,镀层中的微观颗粒以及有序团簇这些粒子的总量在逐渐增多。

图 4 给出了镀态与经 250 °C 不同时间热处理后的 Ni-Mo-P 镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线。相对应的腐蚀速率变化曲线列于图 5 中。从结果可知,镀态 Ni-Mo-P 镀层的腐蚀速率是其中最小的。4 种热处理镀层的腐蚀速率随着加热时间的延长呈增大趋势。结合图 3(b) 给出的放热峰面积变化趋势图,可以看出,镀层腐蚀速率逐渐增大与镀层中形成了越来越多的微观颗粒和有序团簇有关。一方面,微观颗粒和有序团簇形成后,会影响基体局部成分的均匀性;另一方面,晶体相和有序相的增多也会增加晶界、位错等腐蚀缺陷。这些都容易形成电偶腐蚀和原电池腐蚀,进而加快镀层的腐蚀速率。

利用 XPS 方法对镀层表面的腐蚀产物进行分析。图 6 给出了 Ni-Mo-P 镀层表面腐蚀产物

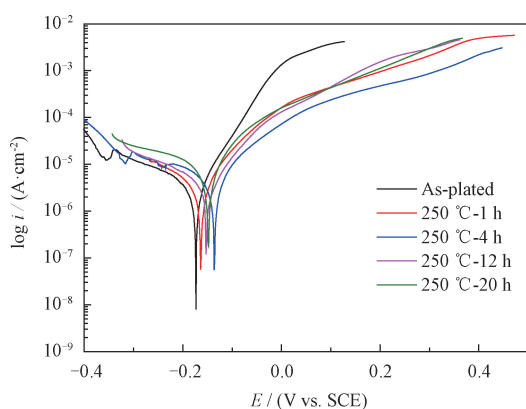


图 4 镀态与热处理后 Ni-Mo-P 镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of as-plated and annealed Ni-Mo-P coatings in 0.5 mol/L sulfuric acid solution

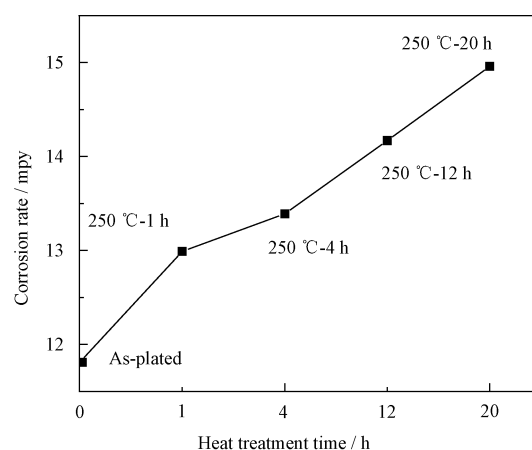


图 5 镀态与热处理后 Ni-Mo-P 镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率变化曲线

Fig. 5 Corrosion rate curves of as-plated and annealed Ni-Mo-P coatings in 0.5 mol/L sulfuric acid solution

的 XPS 全谱图和元素 Ni、Mo、P 和 O 的高分辨窄谱扫描图。从结果来看,镀层表面的腐蚀产物主要由 Ni、Mo、P 和 O 元素组成。通过分峰结果可以判断出腐蚀产物的主要组成是 NiO ^[15-17], Ni_2O_3 ^[18], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[17-18], $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[19], MoO ^[20], MoO_2 ^[21] 和 MoO_3 ^[22-23]。结合图 4 的极化曲线可知,镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中不存在明显的钝化区间。说明这些腐蚀产物在该溶液中不能有效阻止腐蚀过程的进行。

对非晶 Ni-P 镀层来说,镀层中有序团簇的尺寸较小时,其耐腐蚀性能比有序团簇大的镀层要好^[9]。然而,对于 Ni-Cu-P 镀层来说,其内部的有序团簇大于 Ni-P 镀层,但其耐蚀性能要优于 Ni-P 镀层^[24]。这意味着单纯通过有序团簇的尺寸来判断镀层的耐腐蚀性能是不全面的,元素的影响也很重要。对于非晶 Ni-Mo-P 镀层来说,通过上述的微观组织结构分析可知,添加元素 Mo 可以有效抑制镀层中有序团簇的长大。此外,通过上述的 TEM 分析和 DSC 分析可知,添加元素 Mo 在抑制微观颗粒和有序团簇数量方面的作用是有限的。通过耐腐蚀性能结果可以判断出,相比于有序团簇的尺寸来说,镀层内部微观颗粒和有序团簇的数量在非晶 Ni-Mo-P 镀层耐腐蚀性能方面所起的作用更为明显。镀层的耐腐蚀性能变化趋势与镀层内部微观颗粒和有序团簇的数量变化基本一致。

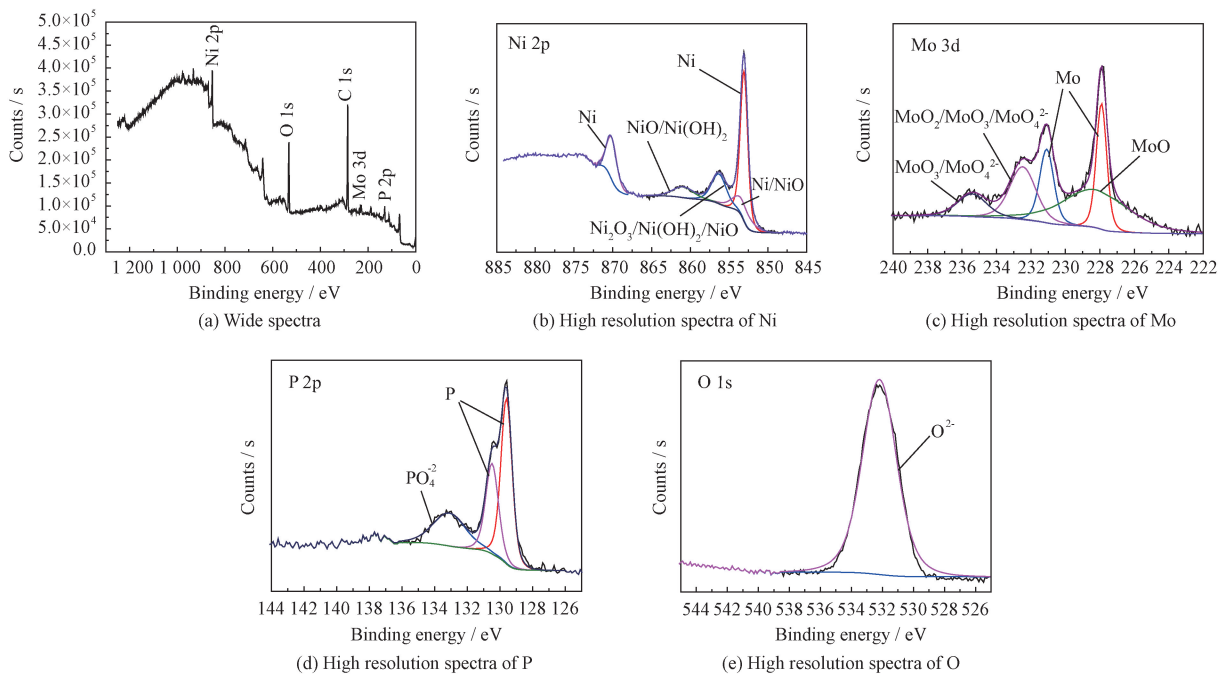


图6 非晶 Ni-Mo-P 镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中形成的腐蚀产物的 XPS 结果

Fig. 6 XPS spectra of corrosion products formed by amorphous Ni-Mo-P coating in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

3 结论

(1) 从 XRD 曲线来看,所有镀层均保持良好的非晶结构状态。微观结构分析结果表明,Mo 元素对镀层内部有序团簇的数量和尺寸的增长有一定的抑制作用。

(2) 随着热处理时间的延长,镀层内出现了种类越来越多的晶体相, $Ni/Ni(Mo) \rightarrow Ni/Ni(Mo) + Ni_{12}P_5 \rightarrow Ni/Ni(Mo) + Ni_{12}P_5 + Ni_7P_3 \rightarrow Ni/Ni(Mo) + Ni_{12}P_5 + Ni_7P_3 + Ni_5P_2$ 。

(3) 随着热处理时间的延长,镀层内部微观颗粒和有序团簇的占比在增大。这些粒子在腐蚀溶液中可以形成电偶腐蚀和原电池腐蚀,进而加快镀层的腐蚀速率。

(4) Ni-Mo-P 镀层表面的腐蚀产物主要有 NiO 、 Ni_2O_3 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 、 MoO 、 MoO_2 和 MoO_3 。这些腐蚀产物不能有效阻止镀层的腐蚀进程。

参考文献

[1] ZHAN X, DANIL M, LIU X, et al. Effect of tungsten alloying on magnetic properties of amorphous Ni-P[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 742-749.
[2] 杨娟, 李国栋, 刘阳, 等. 碳纤维表面化学复合镀 Ni-P-

SiC 镀层的形貌及性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 49-55.

YANG J, LI G D, LIU Y, et al. Morphology and performance of electroless composite plating Ni-P-SiC coating on surface of carbon fiber[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 49-55(in Chinese).

[3] CHEN J, ZHAO G L, MATSUDA K J, et al. Microstructure evolution and corrosion resistance of Ni-Cu-P amorphous coating during crystallization process[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 835-844.

[4] BALARAJU J N, RAJAM K S, Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2-3): 154-161.

[5] 张翼, 方永奎, 张科. 酸性 Ni-Mo-P/Ni-P 双层化学镀工艺研究[J]. 中国表面工程, 2003(1): 34-37.

ZHANG Y, FANG Y K, ZHANG K, Study on the double layered electroless plating of Ni-Mo-P/Ni-P alloy in acidic solution[J]. China Surface Engineering, 2003(1): 34-37(in Chinese).

[6] CHEN J, ZHAO G L, ZHANG Y A, et al. Metastable phase evolution and nanoindentation behavior of amorphous Ni-Cu-P coating during heat treatment process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 805: 597-608.

[7] GREER A L, Metallic glasses[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997(2): 412-416.

[8] BOZZINI B, CAVALLOTTI P L, Evidence of clustering in X-ray amorphous Ni-P prepared by autocatalytic chemical deposition[J]. Scripta Materialis, 1997, 36(11): 1245-1248.

[9] ZHAO G L, ZOU Y, ZHANG H, et al. Correlation between corrosion resistance and the local atomic structure of electro-

- less, annealed Ni-P amorphous alloys[J]. *Materials Letters*, 2014, 132: 221–223.
- [10] SAITOU M, OKUDAIRA Y, OSHIKAWA W. Amorphous structures and kinetics of phosphorous incorporation in electrodeposited Ni-P thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(3): C140-C143.
- [11] 彭平, 郑采星, 胡艳军, 等. 非晶合金晶化过程中结晶度的 DSC 法测定与控制(I) [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2003, 30(3): 40–43.
- PENG P, ZHENG C X, HU Y J, et al. Measurement and control of the crystallinity of amorphous alloy during crystallization by DSC[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2003, 30(3): 40–43(in Chinese).
- [12] 韩绍昌, 彭平, 郑采星, 等. DSC 法和 XRD 法测定 Ni₇₄Si₁₀B₁₆ 非晶合金退火样结晶度的比较(II) [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2003, 30(6): 41–44.
- HAN S C, PENG P, ZHENG C X, et al. Comparison of crystallinities of amorphous Ni₇₄Si₁₀B₁₆ alloy annealed samples measured by XRD and by DSC(II) [J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2003, 30(6): 41–44(in Chinese).
- [13] BALARAJU J N, JAHAN S M, JAIN A, et al. Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436(1–2): 319–327.
- [14] JIN Z Y, LI P P, ZHENG B Z, et al. The structure and properties of electroless Ni-Mo-Cr-P coatings on copper alloy [J]. *Materials and Corrosion*, 2013, 64(4): 341–346.
- [15] DUBE C E, WORKIE B, KOUNAVES S P, et al. Electrodeposition of metal alloy and mixed-oxide films using a single-precursor tetranuclear copper-nickel complex [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(10): 3357–3365.
- [16] SCHREIFELS J A, MAYBURY P C, SWARTZ W E, X-ray photoelectron-spectroscopy of nickel boride catalysts-correlation of surface-states with reaction-products in the hydrogenation of acrylonitrile [J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 65(1): 195–206.
- [17] LIAN K K, KIRK D W, THORPE S J, Investigation of a 2-state Tafel phenomenon for the oxygen evolution reaction on an amorphous Ni-Co alloy [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(11): 3704–3712.
- [18] LIAN K K, THORPE S J, KIRK D W, Electrochemical and surface characterization of electrocatalytically active amorphous Ni-Co alloys [J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(11): 2029–2041.
- [19] LO P H, TSAI W T, LEE J T, et al. The electrochemical behavior of electroless-plated Ni-P alloys in concentrated NaOH solution [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(1): 91–96.
- [20] MCINTYRE N S, JOHNSTON D D, COATSWORTH L L, et al. X-ray photoelectron spectroscopic studies of thin-film oxides of cobalt and molybdenum [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1990, 15(4): 265–272.
- [21] GRIM S O, MATIENZO L J, X-ray photoelectron-spectroscopy of inorganic and organometallic compounds of molybdenum [J]. *Inorganic Chemistry*, 1975, 14(5): 1014–1018.
- [22] JONES R, ADAMS J M, Evans S, A new barium molybdate phase [J]. *Materials Research Bulletin* 1987, 22(3): 351–358.
- [23] SHIMODA M, HIRATA T, YAGISAWA K, et al. Deconvolution of Mo 3D X-ray photoemission spectra gamma-Mo4O11-agreement with prediction from bond length bond strength relationships [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8(9): 1089–1091.
- [24] CHEN J, ZOU Y, MATSUDA K, et al. Effect of Cu addition on the microstructure, thermal stability, and corrosion resistance of Ni-P amorphous coating [J]. *Materials Letters*, 2017, 191: 214–217.