

## 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层

平朝霞<sup>1</sup>, 何业东<sup>2</sup>, 程国安<sup>1\*</sup>

(1. 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875; 2. 北京科技大学, 北京市腐蚀、磨蚀和表面技术重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 采用原位的机械研磨化学镀方法在碳钢上制备出 Ni-P 镀层。原位的机械研磨处理方法是在化学镀溶液中加入试样以及直径为 2 ~ 3 mm 的玻璃小球, 在化学镀的过程中, 将小球与试样用搅拌器完全搅起, 小球与试样的接触就像撞击的过程。机械研磨化学镀后, 镀层由非晶向晶态发生转变, 镀层为 Ni 的多晶结构, 镀层颗粒细化并且光滑平整。与传统化学镀非晶 Ni-P 镀层相比, 镀层硬度、耐蚀性都相应提高。400 °C 进行退火 1 h 后, 在传统化学镀 Ni-P 镀层中有孔洞和裂纹出现, 而在机械研磨化学镀 Ni-P 镀层中没有出现孔洞和裂纹。在传统的 Ni-P 镀层中发现裂纹, 说明在镀层表面形成了拉应力, 表明在非晶晶化的过程中体积发生了收缩。由于机械研磨化学镀 Ni-P 镀层已经发生了晶化, 其镀层密度高于传统镀层, 在热处理过程中, 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的体积变化比传统化学镀 Ni-P 镀层的体积变化要小, 因此没有裂纹产生。热处理后, 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层中 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 的晶粒尺寸都比传统镀层中的小, 因而, 经过机械研磨处理, 镀层的硬度、耐蚀性和耐磨性将得到很大提高。机械研磨化学镀 Ni-P 镀层性能的提高预示着这项新的技术将会在工业上得到广泛的应用。

**关键词:** 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层; 晶化; 耐蚀性; 硬度

doi: 10.3969/j.issn.0258-7076.2011.02.006

中图分类号: TQ153 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2011)02-0189-07

## Mechanical Planarization of Ni-P Electroless Plating

Ping Zhaoxia<sup>1</sup>, He Yedong<sup>2</sup>, Cheng Guoan<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A mechanically assisted electroless (MAE) plating technique was developed to deposit Ni-P coatings on carbon steel. The mechanical in-situ treatment was carried out with glass balls of 2 ~ 3 mm diameter in stirred chemical solution, like a penning process. The coatings were Ni-polycrystalline and had fine grained structure and smooth surfaces. The hardness and corrosion resistance of the novel coatings were considerably improved compared with the conventional electroless (CE) plated Ni-P coatings, which were amorphous. After heat treatment at 400 °C for one hour, cores and cracks were observed in the CE-plated Ni-P coating, while no holes and cracks appeared in the MAE-plated Ni-P coating. The holes and cracks in traditional coating indicated that tensile stress formed and the volume contracted. Because of the crystallization, the density is higher than that of traditional coating, in the process of heat treatment; the volume change in MAE-plated Ni-P coating was smaller than that of traditional coating. After heat treatment, the grain size was small, so the hardness, corrosion resistance were improved greatly. The improved properties of the MAE-plated Ni-P coatings demonstrated the advantages of this novel technique.

**Key words:** mechanically assisted electroless plating; Ni-P coating; crystallization; corrosion resistance; microhardness

化学镀 Ni-P 镀层已经在工业上得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。化学镀过程以及后面的热处理过程决定了 Ni-P 镀层的组成与结构, 并且引起了学术界

以及工业方面的广泛兴趣。当镀层中 P 的含量大于 8% 时, 化学镀 Ni-P 镀层将形成非晶态<sup>[4]</sup>。如果非晶镀层发生晶化, Ni-P 镀层的机械性能将发生

收稿日期: 2010-01-06; 修订日期: 2010-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50671006)

作者简介: 平朝霞 (1977-), 女, 河北人, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料

\* 通讯联系人 (E-mail: pingzx@yeah.net)

很大改善<sup>[5,6]</sup>。通常情况下非晶 Ni-P 镀层晶化是通过热处理实现的。然而,由于基体对镀层的束缚,在热处理过程中将会产生裂纹或孔洞,这是由于非晶态 Ni-P 镀层颗粒的密度比晶态的小<sup>[7]</sup>。裂纹或孔洞的产生使得镀层的耐蚀性及与裂纹相关的其他机械性能有所降低。晶化的 Ni-P 镀层表面没有裂纹产生有望在工业上得到广泛应用。如何制备理想的 Ni-P 镀层是一个具有挑战性的问题。目前的研究表明,机械研磨处理技术能够实现这个目标。

目前,已经有很多学者对机械研磨镀进行了研究<sup>[8~13]</sup>。早期的研究主要集中在通过机械手段改变阻挡层<sup>[8~10]</sup>,然而,目前的研究主要集中在对镀层进行原位机械处理<sup>[8~10]</sup>。如果原位机械研磨处理能够使 Ni-P 镀层晶化并且产生预期的压应力, Ni-P 镀层的机械性能将会得到相当大的改善。何业东等<sup>[14]</sup>在镁合金上机械研磨镀 Ni-P 镀层为多晶态的,平均颗粒尺寸为 27 nm,没有裂纹,硬度高达 563 HV,并且耐蚀性有所提高。本文采用机械研磨电沉积技术研究了碳钢上化学镀 Ni-P 体系的结构及性能。

## 1 实验

机械研磨化学镀的实验装置如图 1 所示,镀液成分和化学镀参数如表 1 所示。将碳钢加工成 20 mm × 10 mm × 2 mm 的片状试样,表面用 1200# 砂纸磨光,作为化学镀 Ni-P 镀层的基体。基体材料准备好后,经过下列工艺流程制备 Ni-P 镀层:碱洗除油—水洗—酸洗活化—水洗—化学镀—水洗—干燥备用。

对沉积后镀层以及热处理后镀层晶体结构的分析在 XRD (PW3710, Philips) 上进行。采用 ZEISS SUPRA55 型场发射扫描电镜进行表面形貌观察。采用 HVS-1000 型显微硬度测试仪进行镀层的显微硬度测量,加载 2.94 N 的力,加载时间为 20 s,每个试样至少测量 10 次后取平均值。

采用 PS-168 电化学测试系统进行镀层耐蚀性测定,测量系统采用三电极体系,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,镀层为工作电极。腐蚀溶液为 3.5% NaCl,电位扫描速度为 0.1 mV · s<sup>-1</sup>,试验温度为室温。

交流阻抗测试:实验用 Ni-P 镀层是在厚度为 2 mm 的碳钢基体上沉积获得,镀层厚度约为 20 μm。将镀层切成 1 cm × 1 cm 的方块试样,在试样一面焊接铜导线,另一面用砂纸打磨后抛光,用 704 胶将焊接导线的表面和侧面涂封,试样暴露的工作面积为 1 cm<sup>2</sup>。实验前试样经丙酮除油,去离子水清洗,电风吹干。

采用三电极体系,工作电极为试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,所用仪器为上海辰华 CHI660C 电化学工作站,实验在室温下进行。腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。测量 Ni-P 镀层在腐蚀溶液中的交流阻抗谱。动电位极化曲线激励信号幅值为 10 mV,测量在开路电位下进行,实验结果用 Zsimpwin 软件进行拟合。电化学阻抗谱测试测量频率范围为 100 kHz ~ 10 MHz,扫描速率为 2 mV · s<sup>-1</sup>,交流正弦激励信号幅值为 10 mV。

采用 WykoNT3300, Veeco 型干涉显微镜测量试样平均表面粗糙度  $R_a$  值,采用垂直扫描干涉测量模式(VSI),其扫描面积为 155 μm × 204 μm,垂直分辨率为 1 nm,金刚石探头尖端半径为 2 μm。表面粗糙度  $R_a$  值测量 5 个或更多位置后取平均值。

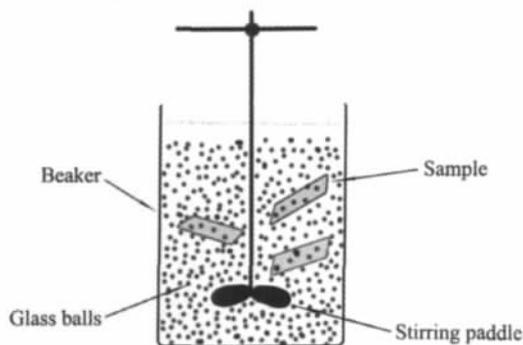


图 1 机械研磨化学镀实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of mechanical assisted electroless plating set-up

表 1 镀液成分和化学镀参数

Table 1 Composition of the plating solution and plating parameters

Plating solution composition	Electroless parameters	
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O / (g · L <sup>-1</sup> )	25	pH 5.5
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O / (g · L <sup>-1</sup> )	20	Temperature / °C 80
NaCH <sub>3</sub> COO · H <sub>2</sub> O / (g · L <sup>-1</sup> )	5	Time / h 1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O / (g · L <sup>-1</sup> )	5	

## 2 结 果

### 2.1 机械研磨对 Ni-P 镀层宏观表面的影响

图 2 为扫描电镜下镀层的表面形貌, 镀层表面呈现出很多菜花状结构, 为非晶态 Ni-P 合金表面形貌特征。与传统化学镀 Ni-P 镀层相比, 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层具有光滑平整的表面结构。虽然两种 Ni-P 镀层都表现为典型的“菜花状”形貌, 但是机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的“菜花状”团簇尺寸小于 200 nm, 而传统化学镀 Ni-P 镀层上“菜花状”团簇尺寸为 5~20  $\mu\text{m}$ 。

X 射线能谱分析表明, 两种工艺获得的镀层由 Ni, P 构成, 其中 P 量分别约为 12% 和 10.3% (质量分数)。机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的表面粗糙度  $R_a$  值为 83.88 nm, 而传统化学镀 Ni-P 镀层的表面粗糙度  $R_a$  值为 317.89 nm, 可以看出传统化学镀层的表面比机械研磨化学镀层的表面粗糙, 机械研磨化学镀使镀层表面细化, 并且表面粗糙

度对镀层厚度也有一定影响。

图 3 是传统化学镀与机械研磨化学镀 Ni-P 经过 400  $^{\circ}\text{C}$  退火 1 h 后表面形貌。退火后传统化学镀 Ni-P 镀层表面出现明显的裂纹, 而机械研磨化学镀 Ni-P 镀层表面仍然完整, 高倍下传统化学镀 Ni-P 镀层表面出现小的孔洞, 而高倍下机械研磨化学镀 Ni-P 镀层仍为菜花状且团簇仍然很小, 因而机械研磨解决了退火后镀层裂纹和孔洞问题。

图 4 分别为传统化学镀 Ni-P 镀层和机械研磨化学镀 Ni-P 镀层截面扫描电镜照片, 从图中可以看出传统化学镀 Ni-P 镀层和机械研磨化学镀 Ni-P 镀层厚度分别约为 20 和 15  $\mu\text{m}$ 。机械研磨作用使 Ni-P 镀层厚度约减少 5  $\mu\text{m}$ 。这一结果表明在化学镀过程中球的机械研磨原位地光饰了镀层表面。化学镀过程中的一些突起被球机械研磨掉, 因而获得了更加平整和光滑的界面和表面并且减少了镀层厚度。

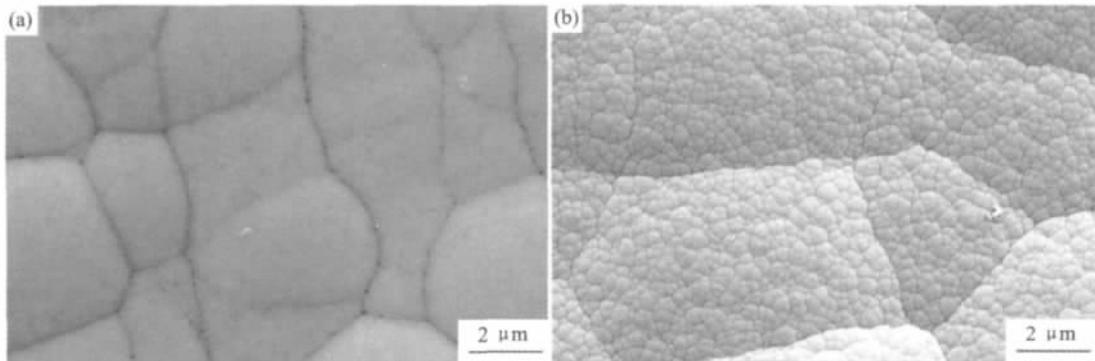


图 2 碳钢上化学镀 Ni-P 涂层的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Ni-P coatings on carbon steels

(a) Electroless plated; (b) Mechanical assistance

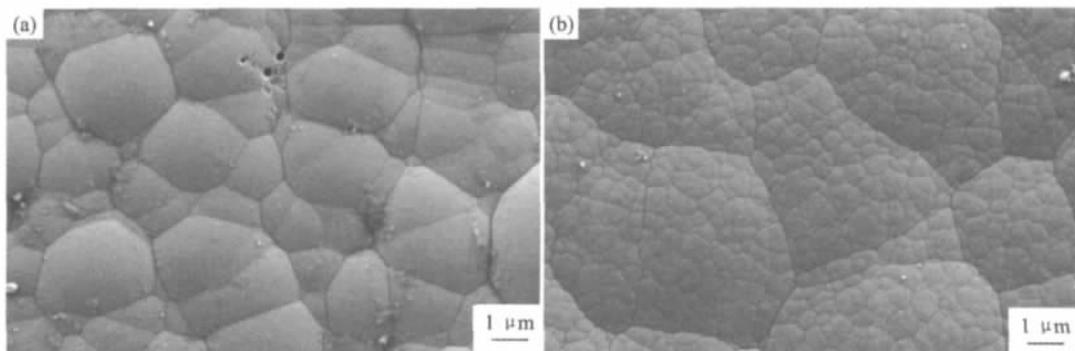


图 3 传统化学镀与机械研磨化学镀 Ni-P 镀层在 400  $^{\circ}\text{C}$  退火后的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of electroless plated Ni-P coatings on carbon steels after heat treatment at 400  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h

(a) Electroless plated; (b) Mechanical assistance

## 2.2 机械研磨对晶体结构的影响

图 5(a) 和(b) 为在碳钢上传统化学镀、机械研磨化学镀 Ni-P 镀层退火前后的 XRD 结果。从结果可以看出, 传统的 Ni-P 化学镀层为非晶态的而机械研磨 Ni-P 化学镀层为晶态的, 如图中明显的 Ni 峰所示。这一结果表明, 机械研磨促进了 Ni-P 镀层的晶化。EDS 分析结果表明, 传统 Ni-P 化学镀层的 P 含量为 12%, 而在机械研磨 Ni-P 化学镀层中 P 含量为 10.3%, 机械研磨使 Ni-P 化学镀层中 P 含量降低 1.7%。热处理后, 传统化学镀与机械研磨化学镀 Ni-P 镀层都完全晶化成 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P。

## 2.3 机械研磨对镀层宏观性能的影响

2.3.1 显微硬度 硬度的测试结果表明, 在传统 Ni-P 化学镀层和机械研磨 Ni-P 化学镀层中, 两种 Ni-P 化学镀层平均硬度值分别为  $320 \pm 10$  HV 和  $456 \pm 12$  HV。机械研磨作用使镀层硬度提高了

约 136 HV, 这样 Ni-P 镀层的耐磨性也将大大提高。热处理后, 传统化学镀 Ni-P 镀层硬度为  $560 \pm 10$  HV, 机械研磨 Ni-P 化学镀层硬度提高到  $755 \pm 10$  HV。Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 的平均晶粒尺寸可通过 XRD 结果由 Scherrer<sup>[15]</sup> 公式得到:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta(\theta) \cos\theta} \quad (1)$$

这里  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为衍射峰的半高宽,  $\theta$  为衍射角, 常数  $k \approx 1$ 。由图 5(a) 和(b) 的 XRD 结果和公式(1), 估算了机械研磨化学镀中 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 的晶粒尺寸分别为 28 和 32 nm, 而传统化学镀中 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 的平均晶粒尺寸分别为 320 和 210 nm。这就是相同条件热处理后机械研磨化学镀 Ni-P 镀层较传统镀层硬度提高的原因。

2.3.2 耐腐蚀性 图 6 为 3.5% NaCl 溶液中, 采用传统化学镀方法和机械研磨化学镀制备 Ni-P 镀层以及相应热处理后镀层的极化曲线。溶液中的腐

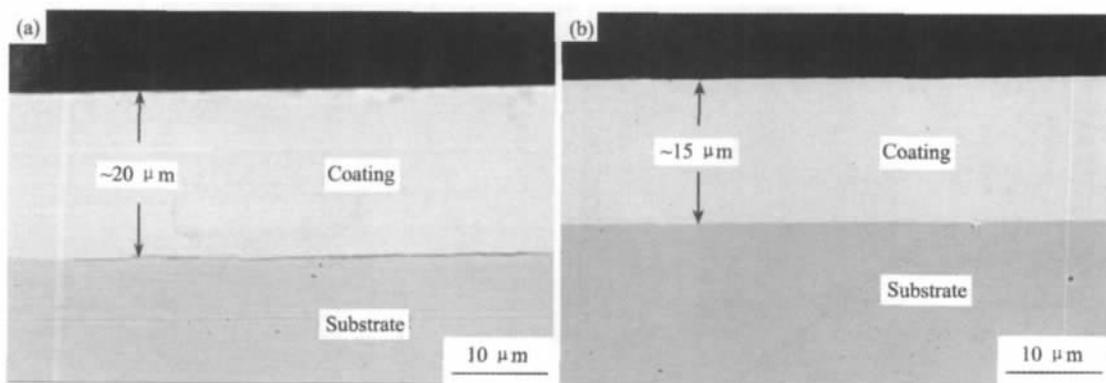


图 4 在碳钢上化学镀 Ni-P 涂层的截面形貌

Fig. 4 Cross-section SEM images of Ni-P coatings on carbon steel by traditional electroless plating

(a) Electroless plated; (b) Mechanical assistance

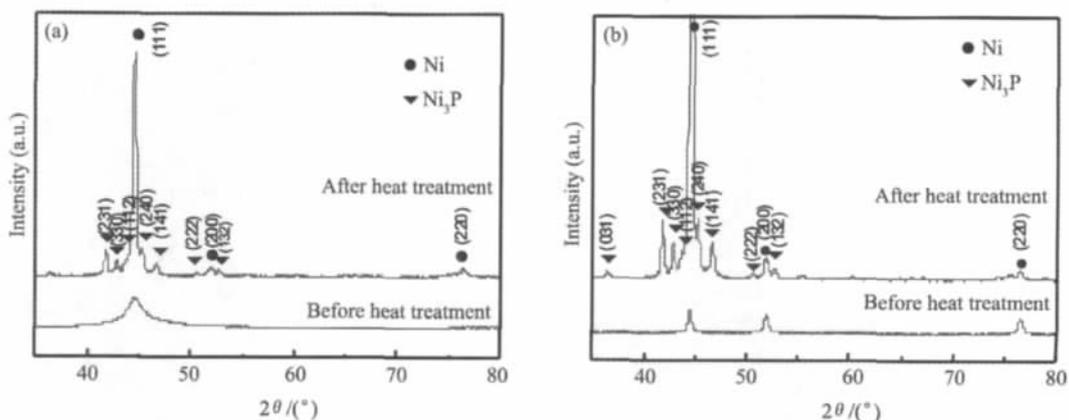


图 5 传统化学镀与机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的 XRD 结果

Fig. 5 Comparison of XRD patterns for (a) electroless-plated Ni-P coating and (b) mechanical assisted electroless plated Ni-P coating before the heat treatment and after

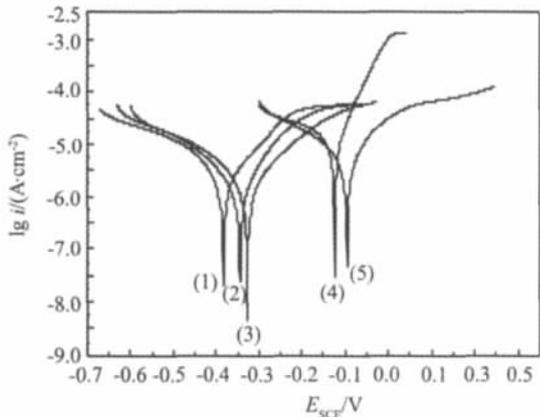


图6 室温下 Ni-P 镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves in 3.5% NaCl solution at room temperature

(1) Carbon steel substrate; (2) Traditional electroless plated coating after heat treatment; (3) Traditional electroless plated coating before heat treatment; (4) Mechanical assisted electroless plated coating after heat treatment; (5) Mechanical assisted electroless plated coating before heat treatment

蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  可以根据极化曲线获得, 所得数据列入表 2 中。腐蚀电位的大小表明其腐蚀倾向性的大小, 腐蚀电流密度越大说明镀层的腐蚀速度越快。从图中曲线的对比可以看出, 在化学镀过程中施加机械研磨作用, 能显著提高镀层的自腐蚀电位。这说明在机械力的作用下, 镀层表面发生塑性变形, 能有效减少裂纹, 从而提高 Ni-P 镀层的耐蚀性。通过曲线与表中的曲线对比还

表 2 Ni-P 镀层在 3.5% NaCl 溶液中极化曲线拟合结果

Table 2 Fitting result of polarization curves in 3.5% NaCl solution at room temperature

Sample	$E_{\text{corr}}/$ V	$i_{\text{corr}}/$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Carbon steel	-0.384	2.80
Traditional electroless plating	-0.327	1.78
Mechanical assisted electroless plating	-0.097	9.10
Traditional electroless plating after heat treatment	-0.345	2.69
Mechanical assisted electroless plating after heat treatment	-0.130	14.8

可以看出热处理后, 机械研磨化学镀的耐蚀性高于传统化学镀镀层的耐蚀性。

图 7(a) 为室温下碳钢基体, 化学镀 Ni-P 涂层和机械研磨化学镀 Ni-P 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱。由图可以看出, 在 3.5% NaCl 溶液中, 各镀层的 EIS 均由单一容抗弧构成, 具有一个时间常数, 对应的等效电路如图 7(b) 所示, 其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $Q$  为常相位元件, 即非理想的金属/溶液双层电容,  $R_1$  为电化学反应电荷转移电阻,  $W$  为华伯士元件。采用 Zsimpwin 软件进行拟合, 结果如表 3 所示。由阻抗谱图和拟合结果可以看出, 在 3.5% NaCl 溶液中, 传统 Ni-P 镀层电化学反应电荷转移电阻大大低于机械研磨 Ni-P 镀层, 说明机械研磨后镀层耐蚀性能明显升高。这一实验结果与极化曲线测试结果一致。

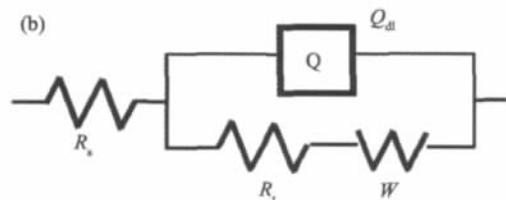
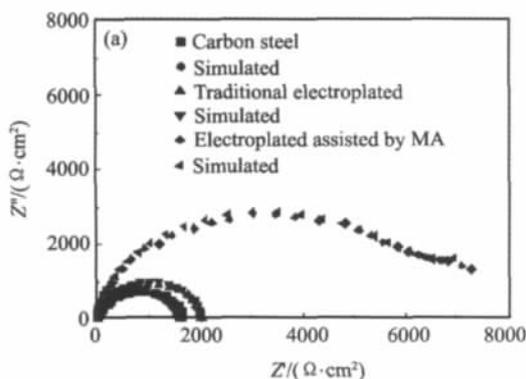


图 7 (a) 室温下 Ni-P 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱; (b) 等效电路图:  $R_s$ , 溶液电阻;  $R_1$ , 极化电阻;  $Q_{dl}$ , 代表双电层电容的常相位元件;  $W$ , 华伯士元件

Fig. 7 (a) Nyquist plots for carbon steel substrate, conventional and MAE-plated Ni-P coatings before the heat treatment and after in 3.5% NaCl solution at room temperature, respectively; (b) Equivalent circuit for fitting the EIS data:  $R_s$ , solution resistance;  $R_1$ , polarization resistance;  $Q_{dl}$  constant-phase element;  $W$ , Warburg component

表 3 Ni-P 镀层 3.5%NaCl 溶液中交流阻抗谱拟合结果

Table 3 Fitting result of EIS of the carbon steel, the electroless-plated Ni-P coating and the mechanical assisted electroless plated Ni-P coating

Samples	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{dl}$	$W$
Carbon steel	$3.389 \pm 1.0\%$	$1066 \pm 2.0\%$	$7.244 \times 10^{-4} \pm 0.3\%$	$0.7852 \pm 1.2\%$	$6.317 \times 10^{19} \pm 12\%$
CE-plated Ni-P coating after heat treatment	$3.47 \pm 1.3\%$	$1582 \pm 2.6\%$	$1.086 \times 10^{-4} \pm 0.2\%$	$0.9757 \pm 1.4\%$	$1.256 \times 10^8 \pm 10\%$
CE-plated Ni-P coating before heat treatment	$3.50 \pm 1.6\%$	$1614 \pm 3.0\%$	$1.106 \times 10^{-4} \pm 1.0\%$	$0.7514 \pm 1.7\%$	$1.561 \times 10^8 \pm 11\%$
MAE-plated Ni-P coating after heat treatment	$0.9136 \pm 1.0\%$	$2025 \pm 2.1\%$	$1.742 \times 10^{-4} \pm 0.4\%$	$0.9782 \pm 1.5\%$	$2.717 \times 10^{11} \pm 15\%$
MAE-plated Ni-P coating before heat treatment	$1.088 \pm 1.0\%$	$2187 \pm 2.0\%$	$0.2127 \times 10^{-4} \pm 1.0\%$	$0.9876 \pm 1.0\%$	$8.8884 \times 10^4 \pm 17\%$

### 3 讨 论

非晶态合金在热力学处于亚稳态, 经过退火后可以发生晶化而达到稳定状态。非晶态 Ni-P 合金在 400 °C 退火 1 h 后能够发生晶化析出 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相<sup>[16]</sup>。机械研磨化学镀 Ni-P 镀层含有 Ni 的多晶但是没有析出 Ni<sub>3</sub>P 相, 这表明机械研磨的能量能够促进非晶发生晶化, 但是只是部分晶化。当室温下 Ni 和 P 原子沉积到基体上时, 亚稳的非晶态将处于最低能量, 因此传统的 Ni-P 镀层为非晶态。此外, Ni 和 P 原子在表面的扩散在非晶镀层形成的过程中起着重要的作用。在传统化学镀的情况下, 沉积的 Ni 和 P 原子活动能力很低因而不能克服能垒而晶化。随着机械研磨原位处理, 小球撞击在镀层表面, 这样就在镀层表面施加一个机械力的作用, 在此机械力作用下晶化的能垒大大减小。详细的热力学分析在前面的研究中已经报道<sup>[17]</sup>。机械研磨化学镀 Ni-P 镀层不完全晶化和 Ni<sub>3</sub>P 相的缺少表明这样一个假说: 原位的机械研磨作用不能大幅度提高 Ni 和 P 原子的可移动性。

热处理后, 在传统的 Ni-P 镀层中发现裂纹, 这说明在镀层表面形成了拉应力。这个事实表明在非晶晶化的过程中体积发生了收缩。由于机械研磨化学镀 Ni-P 镀层已经发生了晶化, 其镀层密度高于传统镀层, 在热处理过程中, 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的体积变化比传统化学镀 Ni-P 镀层的体积变化要小, 因此没有裂纹产生。如前所述, 热处理后, 机械研磨化学镀 Ni-P 镀层中 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 的晶粒尺寸都比传统镀层中的要小, 这样, 经过机械研磨处理, 镀层的硬度、耐蚀性和耐磨性将得到很大提高。

### 4 结 论

1. 机械研磨化学镀 Ni-P 涂层表面光滑, 颗粒明显细化。
2. 施加机械研磨并进行热处理后镀层表面无气孔或裂纹出现。
3. 施加机械研磨使镀层硬度明显提高, 耐蚀性提高。

#### 参考文献:

- [1] Baudrand D W. ASM Handbook [M]. ASM International, Materials Park, OH. 1994. 290.
- [2] Tummala R R, Rymaszkeski E J, Klopfenstein A G. Microelectronics Packaging Handbook (Part 2) [M]. London: Chapman and Hall, 1997: 106.
- [3] Mao Aiqin. Oxidation resistance of Ni-P electroless plating on diamonds [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32 (3): 311.  
(冒爱琴. 金刚石化学镀 Ni-P 涂层高温抗氧化性的研究 [J]. 稀有金属, 2008, 32(3): 311.)
- [4] Goldenstein A W, Rostoker W, Schossberger F. Structure of chemically deposited nickel [J]. J. Electrochem Soc., 1957, 104: 104.
- [5] Narayan Raj, Mungole M N. Hardness control in electrodeposited nickel phosphorus coatings [J]. Metal Finishing, 1985, 83: 55.
- [6] Staia M H, Cadillo E J, Puchi E S, Hintermann H E, Malinov S. Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating [J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 86-87: 598.
- [7] Song J Y, Yu J. Residual stress measurements in electroless plated Ni-P films [J]. Thin Solid Films, 2002, 415: 167.
- [8] Eisner S. High speed plating [J]. J. Plating, 1971, 58: 993.
- [9] Wisdom N E, Eisner S. The depletion zone at the deposit surface by a mechanical means [J]. J. Plating, 1971, 58: 1099.
- [10] Eisner S, Wisdom N E. The plating surface by stirred balls [J]. J. Plating, 1971, 58: 1183.

- [11] He Yedong, Zhan Zhaolin, Wang Deren. A method for electroplating [P]. China Patent, ZL200410009189.7. 2004.
- [12] Zhan Zhaolin, He Yedong, Wang Deren, Gao Wei. Low-temperature processing of Fe-Al intermetallic coatings assisted by ball milling [J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 75.
- [13] Ning Zhaohui, He Yedong, Gao Wei. Mechanical attrition enhanced Ni electroplating [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2139.
- [14] He Yedong, Fu Haifeng, Li Xiaogang, Gao Wei. Microstructure and properties of mechanical attrition enhanced electroless Ni-P plating on magnesium alloy [J]. *Scripta Materialia* 2008, 58: 504.
- [15] Birks L S, Friedman H. The calculation of particle size [J]. *J. Appl. Phys.*, 1946, 17: 687.
- [16] Keong K G, Sha W, Malinov S. Artificial neural network modelling of crystallization temperatures of the Ni-P based amorphous alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 25: 212.
- [17] Ping Zhaoxia, He Yedong, Gu Changdong, Zhang Tongyi. Mechanically assisted electroplating of Ni-P coatings on carbon steel [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 6023.