

车辆零件再制造化学镀技术研究

黄燕滨^{1a}, 刘德刚^{1b}, 时小军^{1a}, 张其勇^{1a}, 巴国召^{1a}, 刘菲菲^{1a}

(装甲兵工程学院 a 装备再制造工程系 b 科研部, 北京 100072)

摘要: 文中研究了化学镀二元、三元及纳米复合镀合金技术在车辆异形和活动零件中的应用, 解决了车辆零件再制造工程中镀液选择、施镀设备、工艺流程、表面质量、镀层性能和复合防护设计等方面的关键技术问题, 获得了适合再制造工程应用的镀液、设备及优化的工艺, 显著提升了零件再制造工业化的质量和规模, 拓宽了化学镀技术的应用领域。

关键词: 车辆零件; 再制造; 化学镀; 工业化; 复合防护设计

中图分类号: TH17

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05⁺-0203-04

Study on Electroless Plating for Vehicle Parts Remanufacturing

HUANG Yan-bin^{1a}, LIU De-gang^{1b}, SHI Xiao-jun^{1a}, ZHANG Qi-yong^{1a}, BA Guo-zhao^{1a}, LIU Fei-fei^{1a}

(a. Department of Equipment Remanufacturing b. Department Scientific Research, Armored Forces Engineering Institute, Beijing 100072)

Abstract: The application of dual, triplet and nano-composite electroless plating technology for abnormality and motive parts was introduced. The key technology of solution choice, plating equipment, process of plating, surface quality, deposit properties and composite protective design in remanufacturing vehicle parts was solved and the solution, equipment and optimized process which can be applied in the remanufacturing engineering were gained. By this way the quality and scope of remanufacturing industrialization for parts were improved and the applied field of electroless plating was broadened.

Key words: vehicle parts; remanufacture; electroless plating; industrialization; composite protective design

0 引言

再制造工程是正在发展的一个新兴研究领域和新兴产业, 再制造工程运用先进表面技术, 复合表面技术等多种高新技术、产业化生产方式、严格的产品质量管理和市场管理模式, 使废旧产品得以高质量的再生, 创造新的价值, 是符合国家可持续发展的一项系统工程。汽车零部件的再制造是研究最早的领域, 在国外已经形成了规模相当大的产业, 但在国内尚处于起步阶段^[1]。特种加工技术是直接借助电能、热能、声能、光能、电化学能、化学能以及特殊机械能等多种能量或其复合施加在工件的被加工部位上以实现材料切除的加工方法, 从而实现材料被去除、变形、改变性能或被镀覆等的非传统加工方法统称为特种加工^[2]。化学镀技术是先进的表面工程技术, 也是先进的特种加工技术, 通过在汽车零部件表面镀覆金属材料等, 提高零件的

耐蚀和耐磨性能, 以改善表面性能, 使其在高温、高压、高速或腐蚀环境下长期而可靠地工作, 并且化学镀镀层厚度均匀致密, 无明显的边缘效应, 施镀之后无需对零件再加工, 可直接应用。虽然化学镀操作方便、工艺设备简单、镀层质量优异, 但对镀液、工艺有严格的要求, 只有正确地实施镀前处理、施镀操作、镀后处理各部分工艺才能得到质量合格的镀层。文中系统研究了化学镀二元、三元和纳米复合镀技术及在车辆异形和活动零件复合防护中的应用, 旨在为车辆零件再制造提供理论支持和技术指导。

1 二元化学镀技术

自1946年美国国家标准局的 A. Brenner 和 C. Ridden 提出了沉积非粉末状镍的方法以来, 国内外研究部门对化学镀作了深入地研究, 但化学镀技术形成与理论完善只有近20~30年的历史^[3]。由于化学镀 Ni-P 镀层具有优异的力学、工艺和加工性能, 在车辆零件的再制造方面得到广泛的应用,

收稿日期: 2006-08-01

修回日期: 2006-09-10

作者简介: 黄燕滨 (1961-), 男 (汉), 北京市人, 教授, 硕士。

但化学镀 Ni-P 合金镀层是多种综合因素综合作用的结果, 镀液中各成分及施镀工艺之间既相互促进又相互制约, 所以本文对化学镀 Ni-P 镀液进行了研究, 并设计了复合镀层。

1.1 二元化学镀液的研究^[4]

文中对络合剂、稳定剂的种类进行了筛选, 确定了复配添加剂的类型与含量, 研制出了适合工业化应用的专用中高磷化学镀液 ZMHP, 优化了 ZMHP 系列镀液的使用工艺参数, 有效地提高了镀液稳定性, 沉积速度, 增加了镀液对亚磷酸根的容忍量, 使 ZMHP 镀液能够工业化高速稳定、长寿命

施镀。镀液 ZMHP 性能主要技术指标见表 1。

1.2 复合镀层设计

提高镀层的厚度可增加镀层的耐蚀性能, 车辆零件单一 Ni-P 镀层难以有效控制镀层孔隙, 因此提出了复合镀层设计方案。采用了双层化学镀镍技术, 对 ZMP (中磷镀液)、ZHP (高磷镀液) 双层化学镀镍 ZDP 体系利用正交试验进行了工艺优化, 获得了具有优异性能的双层化学镀镍新工艺, 结果见表 2。经过性能测试, 验证了复合镀层的耐蚀性能优于单一的 Ni-P 镀层, 结果见表 3。

表1 镀液ZMHP性能主要技术指标

Table1 Main technique performance of ZMHP solution

测试项目	钨盐稳定时间/s	镀速/($\mu\text{m}/\text{h}$)	周期寿命/MTO	30 μm 单一镀层孔隙率等级	30 μm 镀层+ 有机涂层 孔隙率等级
所达指标	120以上	10~14	5	9	10

表2 双层镍施镀优化工艺

Table2 Optimizing process of double layers

工艺	高磷温度/ $^{\circ}\text{C}$	高磷pH值	中磷温度/ $^{\circ}\text{C}$	中磷pH值	厚度配比
参数	88	4.6~4.7	90	4.6~4.7	1: 1

表3 采用复合镀层设计镀层厚度为30 μm 耐蚀性能对比

Table3 Anti-corrosion contrast of composite coating with 30 μm

	单一镀镍层	镀镍层+ 油基减摩剂	镀镍层+ 有机涂层	镀镍层+ 中磷镀镍层
孔隙率等级	8	9	10	10
耐盐雾时间 (h)	600	700	1000	1000

1.3 工业化应用

工业化现场施镀装置见图1。主要由聚丙烯镀槽、外循环电加热器、溶液搅拌、循环过滤流量泵、镀液自动添加装置、电加热控制柜等组成。ZMHP系列镀液实现了快速稳定的工程化应用。

根据实车考核统计, 经过化学镀技术处理的零件的防腐效果优秀率达到81.3%, 轻度腐蚀即良好率占14%, 严重生锈占4.7%。不合格的零件主要是车体外三人窗门扭杆套, 其中有1/3生锈严重, 接近2/3为良好以上。综上所述, 车辆零件应用化学镀 Ni-P 合金镀层技术的防腐效果良好见图2。

2 三元化学镀技术

在恶劣工况下工作的车辆关键活动零部件对耐蚀耐磨性要求较高, 二元 Ni-P 镀层不能完全满



图1 工业化现场施镀装置图

Fig.1 Schematic industrialization equipment

足其要求, 而三元化学镀镍技术通过合金化的方法, 能够调整和改变材料的微观结构, 从而改善其物理化学性质, 甚至获得一些新的特性。文中进一步研究了三元化学镀 Ni-Cu-P、Ni-W-P 技术, 着重解决了 Ni-Cu-P 低温施镀和结合力问题, 优化了 Ni-W-P 镀液, 同时研究了添加稀土对 Ni-W-P 镀层

的影响。

2.1 化学镀Ni-Cu-P镀液的研究^[5]

试验前期，镀层与基体结合很差，经常出现大面积开裂现象，经研究查明，Cu 优先析出是镀层结合力差的主要原因，所以需调整镀液配方。经过大量的筛选试验，确定络合剂 FI 与柠檬酸钠共同组成的复合络合体系能有效解决结合力问题。图3



图2 车辆零件防腐处理

Fig.2 Vehicle parts with coating



(a) 加入前

图3 加入络合剂 FI 前后所镀试片

Fig.3 Samples adding FI before and after



(b) 加入后

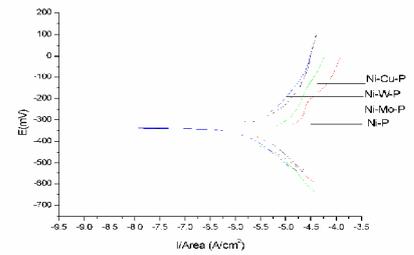


图4 4种不同镀层极化曲线图

Fig.4 Polarizing curves of four layers

2.2 三元化学镀层的耐蚀性研究^[5, 6]

应用 YWX/Q-150 盐雾试验箱，盐雾沉降量：1~2 ml/80 m²·h，盐雾箱内温度：(35±2) °C，温度均匀度：±2 °C，温度波动度：±0.5 °C，盐溶液 NaCl 浓度：(50±5) g/L，pH 值：6.5~7.2，采用周期喷雾方式，喷雾 30 min，停 15 min。以上 3 种三元合金镀层与 Ni-P 镀层的盐雾试验结果见表 4。

Ni-W-P 镀层的孔隙率较低，镀层较致密，其中 W 的加入，起到了封孔作用，在一定程度上避免了点蚀的发生。在化学镀 Ni-Cu-P 合金体系中，

P 是第 5 主族元素，外围电子构型是 3s²3p³，即 $\uparrow\uparrow$

$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ，有孤对电子存在，Ni 的外围电子构型为 3d⁸4s²，而 Cu 为 3d¹⁰4s¹，在 P 与 Ni、Cu 形成合金时，必然会发生相互作用，P 的孤对电子会使 Ni、Cu 的电子云密度增加，从而导致 Ni、Cu 原子被氧化变成离子的可能性降低，而 Cu 原子外围轨道的空穴数较 Ni 原子少，P 原子对其影响更容易进行，从而表现为 Ni-Cu-P 合金镀层具有比 Ni-P 合金镀层更优异的耐蚀性。

表 4 盐雾试验结果

Table4 Results of salt fog test

镀层名称	后处理	出现锈点时间/h	备注	腐蚀率/%	腐蚀等级/级
方实 Ni-P (HP)	无	23	锈点较大	—	—
Ni-Cu-P	无	432	小孔处有轻微腐蚀	0	10
优化 Ni-W-P	无	528	试片小孔处有轻微一点	0	10
优化 Ni-W-P+稀土 Pr ₂ O ₃	无	600	试片小孔处有轻微一点	0	10

注：—表示至试验结束时，试片锈蚀非常严重已无法评级

4 种镀层极化曲线图见图 4，其极化曲线结果见表 5。由图 4 可以看出，各镀层阴极极化曲线区别不大，而阳极部分区别明显，Ni-Cu-P 与 Ni-W-P 的阳极保护作用大于 Ni-P。

经过实车考核，证实三元化学镀合金耐蚀性更

好，可投入使用。

3 复合化学镀技术^[7]

复合化学镀镍是在化学镀镍的溶液中加入不溶性微粒，使之与镍磷合金共沉积从而获得各种不

同物理化学性质镀层的一种工艺。本文研究了添加纳米 Al_2O_3 的化学镀工艺研究及机理分析, 为化学

复合镀技术的工业化应用提供技术储备。工艺参数如温度、pH 值对复合化学镀的影响见图 5。

表 5 极化曲线试验结果

Table5 Results of polarizing curve test

镀层名称	阳极塔菲尔斜率 Ba(V/decade)	阴极塔菲尔斜率 Bc (V/decade)	自腐蚀电位 E(mV)I=0	自腐蚀电流 Icorr($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ni-Cu-P	263.9E-3	263.5E-3	-339.8	4.037
Ni-P	329.7E-3	368.5E-3	-398.0	10.11
Ni-W-P	170.7E-3	269.1E-3	-344.7	3.863

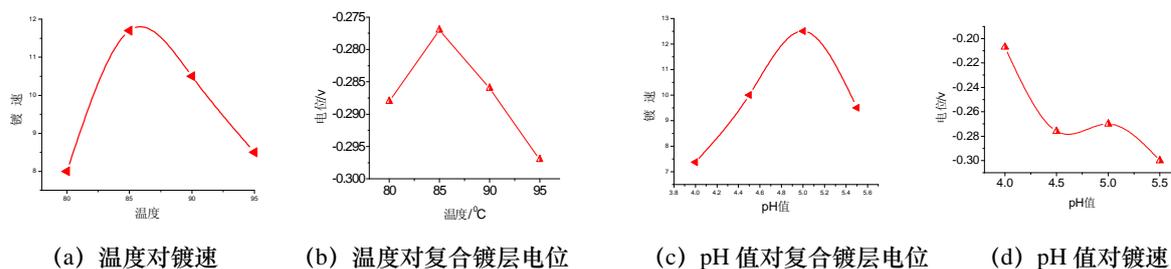


图 5 温度、pH 对镀层的镀速和电位的影响

Fig.5 Influence of plating velocity and electric position vs temperature and pH

温度是反应动力学的重要参数, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 镀速达到最大值。由于纳米颗粒分散剂等聚合物的存在, 温度太高会导致镀液分解, 且影响镀层质量。图 5b 为不同温度时镀层的电位值。在 $80\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内, 纳米颗粒的共析量增加, 耐蚀性能增加, 其电位值正移。pH 值对镀液、工艺及镀层的影响很大, 它是工艺参数中必须严格控制的重要因素。氢离子是化学镀的反应产物之一, 化学镀镍是镀浴中氢离子浓度不断升高的过程, 施镀中必须随时调整 pH 值在正常的工作范围内。pH 值对镀速的影响见图 5c。pH 值的电位变化曲线见图 5d。当 pH 值进一步升高, 镀速增加很快, 镀液的稳定性变差, 镀层性能降低, 电位值负移。综合考虑, pH 值的适用范围为 $4.6\sim 4.8$ 。

对纳米化学复合镀技术的初步研究, 添加纳米颗粒的镀层在不影响镀层耐蚀性的基础上提高了耐磨性, 使镀层可在更苛刻的条件下应用, 使化学镀在车辆零件再制造中有更广泛的用途。

4 结 论

(1) 二元化学镀 Ni-P 镀层良好的耐蚀、耐磨性能和表面质量, 使得该技术在车辆零件再制造中已得到广泛的应用, 在一定条件下满足了装备的使用要求, 但需进一步提升镀层性能。

(2) 三元化学镀 Ni-W-P、Ni-Cu-P 镀层具有更

优异的耐蚀和耐磨性能, 可在更恶劣的工况下工作, 这对车辆零件再制造提供了更有效的质量保证。

(3) 纳米化学复合镀层具有了特殊力学性能和表面质量, 可以满足复杂、苛刻的工作条件, 为车辆零件再制造提供了技术储备。但其对镀液和工艺的要求更加严格, 必须强化施镀搅拌过程。

参考文献:

- [1] 刘石. 汽车发动机零件再制造技术[J]. 装备维修技术, 2005 (2):48-50.
- [2] 张纹, 蒋维波. 特种加工技术的应用及发展趋势[J]. 农业装备技术, 2006,32 (3):24.
- [3] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000:1-5.
- [4] 卢亚辉. 化学镀非晶态镍磷合金耐蚀性能及机理研究 [D].北京:装甲兵工程学院,2003:1-51.
- [5] 刘波.化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀层性能与机理研究 [D].北京:装甲兵工程学院,2005:32-49.
- [6] 许晓丽. 化学镀 Ni-W-P 三元合金镀层性能与机理研究 [D]. 北京:装甲兵工程学院,2005:32-49.
- [7] 褚庆国. Ni-P/n- Al_2O_3 化学复合镀工艺性能及机理研究 [D]. 北京:装甲兵工程学院,2006:19-25.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
装备再制造工程系

Tel: (010)66719248