

## 面向装备再制造的纳米复合电刷镀技术的新发展\*

胡振峰, 董世运, 汪笑鹤, 徐滨士

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

**摘要:** 纳米复合电刷镀技术是一项先进的装备再制造工程技术。近年来, 其技术基础研究不断深入、应用领域不断拓展。适应再制造产业化发展的要求, 文中在前期研究成果的基础上, 介绍了近几年在双纳米材料复合电刷镀、替代硬铬纳米复合合金电刷镀和自动化纳米电刷镀等方面的研究与应用。

**关键词:** 装备再制造; 表面工程; 纳米复合电刷镀; 新进展

**中图分类号:** TH17; TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)01-0087-05

### New Development of Nanocomposite Electro-brush Plating Technique Facing the Equipment Remanufacturing

HU Zhen-feng, DONG Shi-yun, WANG Xiao-he, XU Bin-shi

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

**Abstract:** Nanocomposite electro-brush plating is a advanced remanufacturing technique. Recently, its technological foundation researches had been gradually deepening, and its application fields was greatly expanded. Accommdating the development of remanufacturing industrialization, this paper introduced the authors' researches on dual-nanoparticle composite electro-brush plating, alloy-matrix nanocomposite electro-brush plating for hard-Cr plate substitute and auto nano electro-brush plating, and also its new applications to remanufacturing.

**Key words:** equipment remanufacturing; surface engineering; nanocomposite eletctro-brush plating; new development

## 0 引言

纳米复合电刷镀技术是再制造工程的关键技术之一, 由于其制备的纳米复合电刷镀层具有优异的力学性能, 已经在重载车辆侧减速度主/被动轴和大制动鼓密封盖、发动机连杆、凸轮轴和曲轴等零部件的再制造中获得了成功应用<sup>[1-2]</sup>。前期研究主要集中于在镍基电刷镀液中添加一种纳米颗粒材料, 制备出了n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni、n-ZrO<sub>2</sub>/Ni及n-SiC/Ni等镍基纳米复合电刷镀层。与镍电刷镀层相比, 由于纳米颗粒的加入, 纳米复合电刷镀层的硬度提高到HV700(镍电刷镀层硬度约HV410)、耐磨性提高1倍以上、抗接触疲劳性能由10<sup>5</sup>周次提高到10<sup>6</sup>周次, 显著拓展了镍电刷镀技术的应用范围, 解决了

普通镍电刷镀无法修复的难题。并且, 前期的纳米电刷镀技术依靠手工操作, 难以适应再制造工业化生产需要。为了适应再制造产业发展, 进一步提高纳米复合电刷镀层性能, 需进行升级研发<sup>[3-5]</sup>。

为进一步提高纳米电刷镀层性能, 可从两个方面着手。一方面是改变基相金属, 即把单一镍金属改变为二元甚至多元合金; 另一方面是改变增强相, 即把单一的纳米颗粒改变为两种甚至多种纳米颗粒, 发挥纳米颗粒的协同增强作用。为进一步提高手工电刷镀技术的工作效率, 在原来手工纳米电刷镀基础上, 研发了自动化纳米电刷镀技术。

文中主要介绍近年来在提高纳米电刷镀层性能、提高纳米电刷镀工作效率以适应再制造产业化生产需要方面的研究成果。

## 1 双纳米材料复合电刷镀层

### 1.1 双纳米材料复合电刷镀层制备方法

收稿日期: 2010-01-15; 修回日期: 2010-01-20

基金项目: \*国家973项目(2007CB607601); 武器装备预研基金项目(9140C8504020804); 科技支撑项目(2006BAF02A19)

作者简介: 胡振峰(1976—), 男(满), 河北隆化人, 助教, 博士生。

制备双纳米材料(含两种纳米颗粒)复合电刷镀层需首先制备双纳米材料复合电刷镀液。在  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (纳米颗粒添加量为 15 g/L) 复合电刷镀液中,分别加入另一种纳米硬质颗粒(纳米碳化物、纳米氧化物、纳米氮化物)或纳米纤维材料(CNTs),采用高能机械化学法对纳米材料进行分散,制备出双纳米材料复合电刷镀液。所用第二种纳米材料包括: $n\text{-SiO}_2$ ,  $n\text{-ZrO}_2$ ,  $n\text{-TiO}_2$ ,  $n\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $n\text{-SiC}$ , 纳米金刚石( $n\text{-Diam}$ ), 碳纳米管(CNTs), 添加量为 5 g/L。

利用所制备的双纳米材料复合电刷镀液,在 45 钢基体表面制备纳米复合电刷镀层。工艺参数为:刷镀电压 12 V, 刷镀笔相对运动速度 8 m/min。所制备的双纳米材料复合电刷镀层厚度约 0.1 mm。

### 1.2 双纳米材料复合电刷镀层的相对耐磨性

采用 SRV 型多功能摩擦磨损试验机,在相同实验条件下(载荷 5 N; 滑动速度 0.4 m/s),对比评价各刷镀层的相对耐磨性(以  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合电刷镀层的耐磨性为 1),结果如图 1 所示。其中,图 1(a)和(b)分别给出了室温和 400℃条件下,各刷镀层的相对耐磨性试验结果。

由图 1 可以看出,在  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合电刷镀层中加入不同的纳米颗粒材料,其相对耐磨性的变化不同,也就是说,第二种纳米颗粒对  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合电刷镀层的影响作用不同。综合图 1(a)和(b)中结果,可以发现:无论是在室温还是在 400℃条件下, $n\text{-SiO}_2$ 和  $n\text{-TiO}_2$ 均降低了  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合电刷镀层的耐磨性能,而  $n\text{-SiC}$ 和  $n\text{-Diam}$ 均显著提高了其耐磨性, $n\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和  $n\text{-ZrO}_2$ 的影响不显著。

针对  $n\text{-SiC}$ 和  $n\text{-Diam}$ 显著提高  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合电刷镀层耐磨性的现象,从复合刷镀液中纳米颗粒对离子吸附、复合刷镀层微观组织等方面,进行了深入分析。研究发现:①  $n\text{-SiC}$ 或  $n\text{-Diam}$ 颗粒的加入,使  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合镀层的晶粒尺寸得到细化,镀层中的纳米颗粒含量进一步提高,纳米材料在复合电刷镀层中均匀弥散分布,与基质金属结合紧密,这进一步增强了纳米材料对镀层性能的细晶强化作用和第二相硬质点强化作用;②在  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合刷镀液中加入  $n\text{-SiC}$ 或  $n\text{-Diam}$ 颗粒后,提高了镀液中纳米颗粒对  $\text{Ni}^{2+}$ 和  $\text{H}^+$ 等荷正电离子的吸附能力,使纳米颗粒对镀液中的荷正电离子存在竞争吸附优势,纳米颗粒的表面电位由负值变为正值。镀液中纳米颗粒表面电位性质的变化使

纳米颗粒与基质金属的共沉积过程由单一的力学机理主导转变成力学机理和电化学机理综合主导的过程,这增强了纳米颗粒与基体金属间的相互作用,有利于提高复合电刷镀层中纳米颗粒的共沉积量,从而提高了纳米复合电刷镀层的综合性能<sup>[6]</sup>。

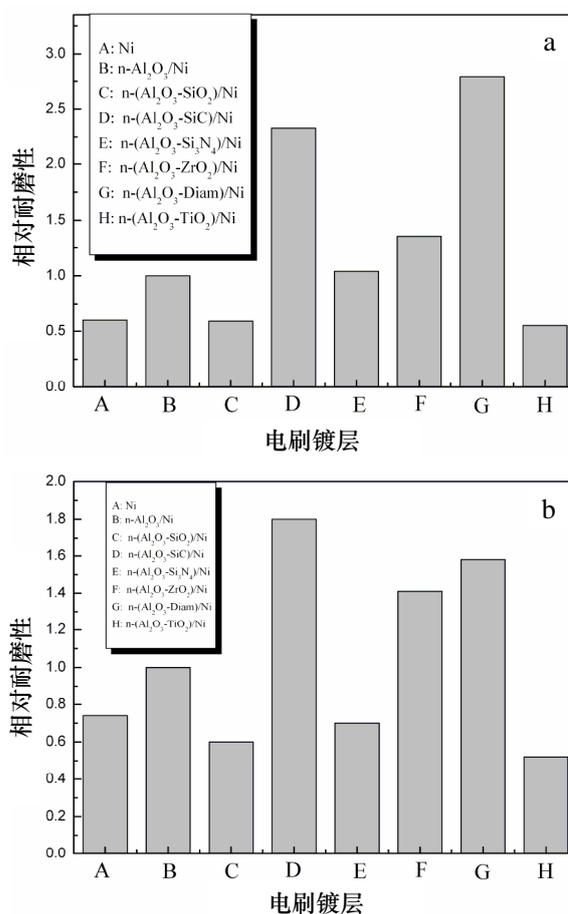


图 1 不同电刷镀层的耐磨性比较 (a) 室温 (b) 400℃  
Fig.1 Relative wear resistance of the brush electroplated coatings (a) RT (b) 400℃

## 2 纳米复合合金基电刷镀层及其应用基础

电镀硬铬镀层具有硬度高、耐磨性好和抗氧化腐蚀性能优异等优良的综合性能,工业应用广泛,但是传统电镀硬铬工艺环境污染严重。因此,通过研发合金基纳米复合电刷镀层替代硬铬镀层,具有广阔应用前景和重大社会意义<sup>[7-8]</sup>。

### 2.1 纳米复合合金基电刷镀层优化与制备

通过成分优化试验,研制了 Ni-Co 合金电刷镀液,其主要成分为:硫酸镍 150 g/L,硫酸钴 100 g/L。在此基础上,采用高能机械化学方法,制备出了  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Co}$  纳米复合电刷镀液,其中  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$

颗粒添加量为 20~30 g/L。

采用研发的 Ni-Co 合金刷镀液和 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 纳米复合刷镀液, 分别在 45 钢基体表面制备出了 Ni-Co 合金电刷镀层和 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 纳米复合合金基电刷镀层。制备电刷镀层的工艺参数为: 刷镀电压 12 V, 刷镀笔相对运动速度 8 m/min。

## 2.2 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 复合电刷镀层的性能

### 2.2.1 硬度

采用显微硬度计测试 Ni-Co 合金刷镀层与 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 纳米复合刷镀层的硬度, 并与快镍电刷镀层和硬铬镀层比较, 如图 2 所示。可以看出, Ni-Co 合金电刷镀层的硬度值约为 750 HV, 略低于硬铬镀层的硬度 825 HV; n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 纳米复合电刷镀层达 1027 HV, 高于硬铬镀层的硬度。

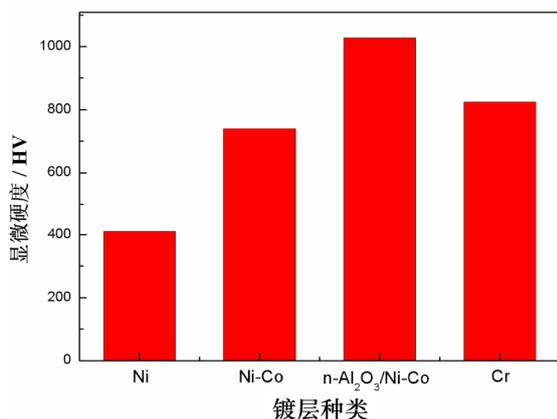


图2 几种镀层的显微硬度比较

Fig.2 Microhardness of the coatings

### 2.2.2 耐磨性

采用 CETR-UTM 型球盘式磨损试验机, 在相同试验条件下进行室温干摩擦磨损试验, 通过测定磨损体积损失, 评价各种镀层的耐磨性能。镀层试样的对磨球为直径  $\Phi 4$  mm 的 GCr15 钢球, 硬度为 63HRC。试验载荷为 15 N。

以硬铬的相对耐磨性为 1.0, 结果见表 1。结果表明, Ni-Co 合金电刷镀层和 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 纳米复合电刷镀层的相对耐磨性分别是硬铬镀层的 0.90 和 1.08 倍。可见单纯的 Ni-Co 合金刷镀层的耐磨性低于硬铬镀层, 而加入纳米颗粒后的纳米复合合金基电刷镀层 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 的耐磨性略优于硬铬镀层的耐磨性。分析认为, 纳米复合镀层性能提高是由于 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的细晶强化及弥散强化作用。

表1 几种镀层的相对耐磨性

Table 1 Relative wear resistance of the coatings

镀层	Ni	Ni-Co	n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni-Co	Cr
相对耐磨性	0.71	0.90	1.08	1.0

### 2.2.3 抗高温氧化性能

在箱式电炉中对各镀层进行高温氧化试验。加热保温温度为 700 °C, 保温时间依次为 1 h、2 h、3 h、6 h、12 h, 总保温时间为 24 h。采用电子天平测量每次保温前后镀层质量的变化。获得的各试样的氧化增重曲线 (氧化动力学曲线) 如图 3 所示。

图 3 结果表明, 在文中试验条件下, 快镍刷镀层的抗高温氧化性明显比铬镀层差, Ni-Co 合金刷镀层的抗氧化性与铬镀层接近, 而 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 复合刷镀层的抗高温氧化性能略优于硬铬镀层。

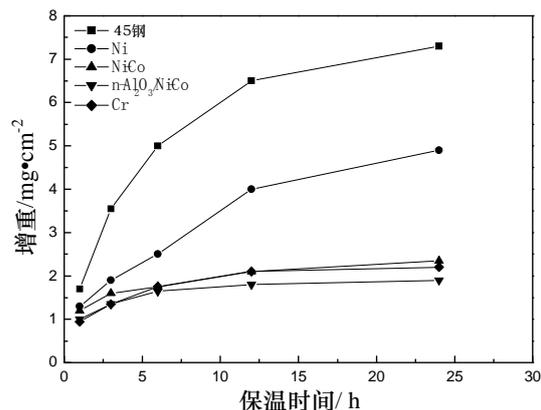


图3 几种镀层 700 °C 的氧化动力学曲线

Fig.3 Oxidizing kinetic curves of the several coatings and substrate steel 45

研究分析认为, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 复合刷镀层经过 700 °C 氧化后, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在高温氧化过程中对镀层表面形成的氧化产物存在着固定和附着的作用, 使氧化膜不容易发生开裂和脱落, 有利于保持氧化膜的完整性, 使复合刷镀层表现出较好的抗高温氧化性能; 另外, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒均匀地分布在刷镀层的表面, 使镀层合金与氧化环境接触的有效面积相应减小, 从而使 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 复合刷镀层比 Ni-Co 合金刷镀层具有更高的抗氧化能力。

## 3 自动化纳米电刷镀技术及其应用基础

自动化纳米电刷镀技术是适应再制造产业化

产需要而发展起来的。它是通过自动化控制的机电设备系统实现纳米电刷镀工艺过程,替代人工操作。它可以显著降低操作人员劳动强度,避免手工纳米电刷镀过程中人为因素的影响,大幅度提高纳米电刷镀的生产效率、提高工艺稳定性和纳米电刷镀再制造产品质量稳定性。

### 3.1 自动化纳米电刷镀技术关键问题

实现纳米电刷镀工艺过程自动化,其关键在于如何解决如下四个方面的问题:①多种溶液的切换和循环供应、②刷镀运动的自动化、③多步工序的自动切换以及④工艺参数和镀层质量的综合监控。

针对以上问题,设计研发了自动化纳米电刷镀机,图4给出了其系统构成原理,实现了自动化纳米电刷镀工艺过程。通过自动化纳米电刷镀技术工艺优化,所制备的自动化纳米电刷镀层比手工纳米电刷镀层组织更致密、微区性能更均匀<sup>[9-10]</sup>。

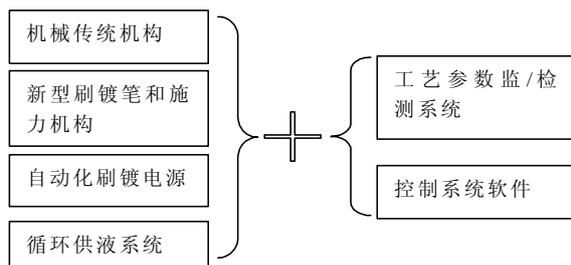


图4 自动化纳米电刷镀机组成原理图

Fig.4 Schematic diagram of the nano electro-brush plating auto-machine

### 3.2 典型零件自动化纳米电刷镀设备及应用

在实现自动化纳米电刷镀工艺过程的基础上,针对重载汽车发动机再制造生产急需,研发出了连杆自动化纳米电刷镀再制造专机(见图5)和发动机缸体自动化纳米电刷镀再制造专机(见图6),并已经在国家循环经济示范试点企业—济南复强动力有限公司的发动机再制造生产中成功应用。

应用实践表明,自动化纳米电刷镀再制造生产工艺成熟,再制造零件的镀层质量稳定,大大降低了工人劳动强度,生产效率显著提高。连杆自动化纳米电刷镀再制造专机可以实现一次同时刷镀6件连杆,生产效率由手工刷镀时的1件/小时提高到12件/小时。发动机缸体自动化纳米电刷镀再制造专机的应用解决了缸体原来无法原尺寸再制造的难题,取得了显著的经济和社会效益。

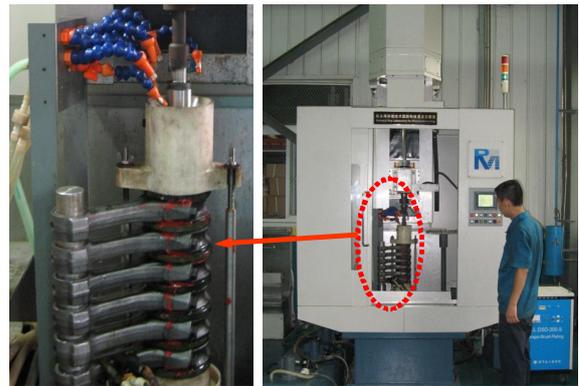


图5 连杆自动化纳米电刷镀再制造专机

Fig.5 Nano electro-brush plating special auto-machine for remanufacturing crank arms



图6 发动机缸体自动化纳米电刷镀再制造专机

Fig.6 Nano electro-brush plating special auto-machine for remanufacturing cylinders

## 4 结语

纳米电刷镀技术适应再制造工程需求而获得了快速发展,同时,纳米电刷镀技术在再制造生产中的成功应用,有力推动了再制造产业化发展。

随着纳米电刷镀技术在材料、工艺、设备和应用等方面系统研究的深入,今后将进一步根据装备再制造工程应用需要,不断开发新的纳米电刷镀材料,研发适合不同零件再制造生产需要的纳米电刷镀再制造生产设备和技术方法,加大纳米电刷镀技术的推广力度。

另外,随着再制造产业领域的拓展,研发功能性纳米电刷镀层制备方法、探讨纳米电刷镀技术在机械领域外的功能性应用将又是一新的发展方向。

### 参考文献:

[1] 徐滨士.装备再制造工程的理论与技术[M].北京:

- 国防工业出版社. 2007: 232-253.
- [2] 徐滨士, 胡振峰. 绿色纳米电刷镀技术及其在再制造工程中的应用 [J]. 新工艺新技术, 2008, 11:7-11
- [3] 蒋斌. 纳米粒子复合电刷镀镍基镀层的强化机理及其性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2003.
- [4] 胡振峰. 纳米颗粒复合电刷镀液研究及其在装备研究中的应用 [D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2004.
- [5] 董世运, 徐滨士, 胡振峰, 等. 纳米颗粒复合电刷镀层的微/纳观结构特征 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 65-68.
- [6] Yang Hua, Dong Shiyun, Xu Binshi. Microstructure and properties of brush electroplated nano-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composite coating [J]. Key Engineering Materials, 2008, 373-374: 285-288.
- [7] 王尚义. 镀铬修复及应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 3-5.
- [8] 汪笑鹤, 徐滨士, 胡振峰. 代替硬铬电镀层的研究现状 [J]. 新技术新工艺, 2009, 7: 86-89.
- [9] Jing Xue-dong, Xu Bin-shi, Wang Cheng-tao, et al. A Virtual Instrument for Monitoring Process of Brush Plating [C]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004.
- [10] 董世运, 杨华, 荆学东, 等. 自动化纳米复合电刷镀工艺参数的监控技术研究 [J]. 材料保护, 2008, 41(10): 206-209.

作者地址: 北京市丰台区区长辛店杜家坎 21 号 100072

Tel: (010) 6671 7145

E-mail: hu\_zhenfeng@sina.com

\*\*\*\*\*

•本刊讯•

## 本刊住京编委座谈会 于 2010 年 1 月 26 日召开

2010 年 1 月 26 日,《中国表面工程》住京编委座谈会在机械科学研究院召开。《中国表面工程》编委会主任徐滨士院士、副主任马世宁教授, 编委丁培璠等共计 15 人参加会议。

会议由编委会副主任委员马世宁教授主持。编辑部常务副主编张伟教授汇报了《中国表面工程》编辑部近几年的工作进展, 分析了现阶段存在的问题, 并提出几点应对措施。随后, 各位编委踊跃发

言, 深入探讨, 在充分肯定期刊取得好成绩的同时, 分析了期刊发展的瓶颈, 并就当前形势提出了应对策略。

编委陈群志研究员指出再制造产业有广泛的应用领域, 它在全国循环经济发展、节能减排方面起着举足轻重的作用, 期刊应促进表面工程与再制造工程有机结合。编委李金桂教授阐述了表面工程在材料延寿等方面是最紧要、最适用、最经济的技术, 在减少碳排放, 资源均衡发展方面将大有作为。编委陈军生教授和栗琳研究员分析了加强期刊网络建设的重要性。编委陈超志副秘书长强调利用期刊数字化平台, 吸纳好的软件平台的重要性。编委吕反修教授列举了其它期刊的办刊方式和策略, 供本刊借鉴和学习。编委史耀武教授从读者的角度出发, 建议划出小块篇幅报道行业的应用, 加上照片定会受欢迎。编委张涛研究员从作者角度谈对本期刊的感受, 稿源要吸纳高水平的学术论文, 争取 EI、SCI 被检索收录。编委邵天敏教授谈到要坚持发表高水平论文, 并能方便地在网上被知晓, 他建议对表面工程几个大领域在同行中组织知名人士专题性组稿。编委丁培璠秘书长强调综述性论文虽然难写, 但有指导性, 且便于国际交流, 他建议与分会结合, 多组织学术活动, 加强低碳经济、循环经济的宣传。

徐院士最后总结发言, 他感谢各编委提出了非常好的意见建议。希望今后继续关心刊物, 使之为国家经济建设服务, 为军队装备维修服务, 为教学培养人才服务。期刊仍将坚定不移地走改革创新之路。遵照温总理指示精神, 把再制造产业试点做大做强。我们靠维修工程—表面工程—再制造工程一脉相承, 发展了具有中国特色的再制造工程, 把尺寸修理法和换件法发展改革为采用尺寸恢复法与性能提升法。今后要将应用研究与基础研究有机结合, 在人才培养上重视培养领军人才、拔尖人才, 建立好自己的团队, 把国家需求放在第一位。这些都需要发挥好杂志的作用。徐滨士借年关之际, 向各位编委拜年, 预祝春节愉快, 身体健康。

出席座谈会的编委名单如下(顺序按姓氏笔画排名): 丁培璠 马世宁 史耀武 刘世参 吕反修 安桂华 张涛 李金桂 邵天敏 陈军生 陈华辉 陈超志 陈群志 徐滨士 栗琳