

## 换热器镀层工艺研究

刘兴斌, 叶 晖, 翟绘丰  
(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 通过理论分析和工艺试验等方式, 探索了由性能差异较大的不同材料组成的换热器选择性电镀工艺方法。采用局部遮蔽、浸蚀溶液的选择、预镀工艺的确定等方式, 保证了组合件上各型面、各材料上的镀层质量, 换热器上局部镀覆层既满足钎焊性, 同时又满足高温抗氧化性的功能要求, 并顺利完成了钎焊和热试车。本研究成果已在多个结构复杂的换热器上得到推广应用。

**关键词:** 换热器; 钎焊性; 抗氧化性

**中图分类号:** TG174    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-9374 (2011) 03-0042-06

## Research on plating process of heat exchanger

LIU Xing-bin, YE Hui, ZHAI Hui-feng  
(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Based on theoretic analysis and process tests, the selective plating process of a heat exchanger made of different materials with large performance difference is investigated. The coating quality on different profiles and materials of the heat exchanger assembly is guaranteed by partial sheltering, etching solution selection and pre-plating process. The function requirements of solderability and high temperature oxidation resistance on each local coating of heat exchanger are satisfied. Therefore, the subsequent brazing and hot firing were successfully achieved. The plating process mentioned above has been applied to several heat exchangers with complex structure.

**Keywords:** heat exchanger; solderability; oxidation resistance

### 0 引言

换热器是新型发动机中的气体增压部件, 属于多通道夹套式钎焊结构件, 存在钎焊面和介质面交错的复杂结构, 涉及材料有 QCr0.8,

GH202, 0Cr18Ni10Ti, S-03 等, 要求镀层具有钎焊性和高温抗氧化性, 能经受试车过程中的高温。

在产品研制过程中, 通过对换热器结构、材料、镀层性能要求等特殊情况进行充分分析, 结合大量工艺试验和试生产, 确定了换热器表面处

收稿日期: 2010-11-03; 修回日期: 2010-12-06

基金项目: 国家航天技术支撑项目

作者简介: 刘兴斌 (1974—), 男, 高级工程师, 研究领域为表面处理应用

理的工艺方法和各项工艺参数。镀层性能满足要求, 并经受了多次热试车考核, 质量完全满足工况需要。

## 1 产品的结构特点和技术要求

换热器是新型发动机全系统中的氧化剂贮箱气体增压部件, 作用是确保发动机正常工作所需的推进剂供应压力。产品具体型面结构见图 1。

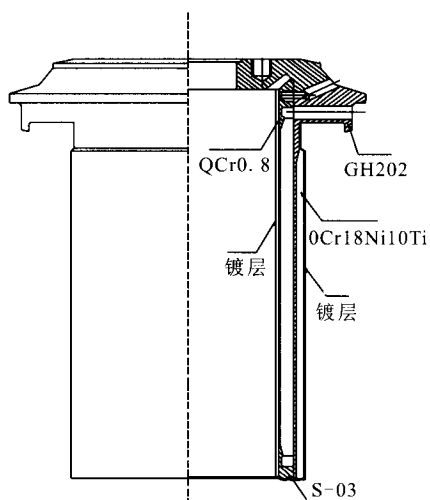


图 1 换热器型面结构图

Fig. 1 Profile structure of heat exchanger

换热器属于多通道钎焊的组焊结构, 主要由 S-03, 0Cr18Ni10Ti, GH202 和 QCr0.8 四类材料构成。

在换热器研制过程中, 设计要求换热器内、外钎焊面和非钎焊面电镀 Ni10~15  $\mu\text{m}$  的技术要求, 其中钎焊面上的镀层作为后续与其它组件焊接需要, 非钎焊面镀层作为工作时的高温抗氧化性保护镀层使用。

## 2 理论分析

### 2.1 镀镍原理

电镀是将接受电镀的部件浸于含有被沉积金属化合物的水溶液中, 以电流通过镀液, 使电镀金属析出并沉积在部件上。一般电镀有镀锌、

铜、镍、铬、铜镍合金等。换热器镀镍均选用普通镀镍, 即镀暗镍。镍是一种带微黄的银白色金属, 密度  $8.9 \text{ g/cm}^3$ , 熔点  $1452 \text{ }^\circ\text{C}$ 。镍镀层具有较高的硬度、良好的抛光性和可钎焊性。镍在空气中和碱液中化学稳定性好, 有机酸中稳定性好, 硫酸和盐酸中溶解很慢, 浓硝酸中处于钝化状态, 但在稀硝酸中不稳定。在空气中镍与氧作用, 表面迅速生成一层极薄的钝化膜, 能抵抗大气、碱和一些酸的腐蚀。

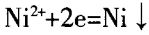
镍镀层结晶细小, 容易抛光。镍的电极电位比铁正, 钝化后电势更正, 因而铁基上的镍镀层是阴极镀层。镍镀层孔隙率高, 只有当镀层厚度超过  $25 \mu\text{m}$  时才是无孔的, 所以, 一般不单独作为钢铁基的防护性镀层, 而是作为防护-装饰性镀层体系的中间层和底层。从添加光亮剂的溶液中获得光亮镍镀层有一定的脆性, 防护能力较差。镍的屏蔽效果比较好, 抗电磁干扰能力强, 广泛应用于电子机械箱体的表面处理。

镍镀层的应用可分为防护装饰性和功能性两方面。作为防护装饰性镀层, 镍可以镀覆在低碳钢、锌铸件、某些铝合金、铜合金表面上, 保护基体材料不受腐蚀, 并通过抛光暗镍镀层或直接镀光亮镍的方法获得光亮的镍镀层, 达到装饰的目地。塑料经过处理后也可镀镍, 使塑料零件金属化。在功能性应用方面, 主要用于修复性电镀, 在被磨损的、被腐蚀的或加工过度的零件上镀覆修复尺寸。

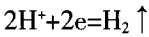
镀镍的类型很多。以溶液成份来分, 有硫酸盐、硫酸盐-氯化物、全氯化物、柠檬酸盐和氟硼酸盐等镀镍; 以镀层外观来分, 有无光泽镍(暗镍)、半光亮镍、全光亮镍、缎面镍、黑镍等。表面处理行业常用镀镍工艺为镀暗镍工艺, 溶液中不含络合剂, 电极反应是简单的金属镍离子的还原, 能得到结晶细致、致密和均匀的镀层, 其主要原因是在极性较强的水分子作用下, 各个化学成分发生电离反应, 溶液中形成大量的阴、阳离子, 在电场作用下, 阴离子会大量向阳极移动, 阳离子向阴极移动。由于  $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$  等阳离子与  $\text{Ni}^{2+}$  析出电位相差较大, 即析出的趋势极小, 镀镍过程就成为  $\text{Ni}^{2+}$  离子的析出过程, 所以

在镀层沉积过程中形成的镍镀层具有结晶细致、纯度高等特点。

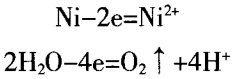
镀镍阴极反应：镀镍时，阴极上的主反应是镍离子还原为金属镍



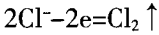
阴极上还有氢离子还原为氢的反应



镀镍阳极反应：为金属镍的电化学溶解，同时伴有氧气析出的副反应



溶液中存在的  $\text{Cl}^{-}$  可以防止阳极钝化，但也可能发生析出氯气的副反应



2.2 镍溶液成分及作用

暗镍溶液的成分为：

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	130~170 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10~15 g/L
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	80~120 g/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	25~35 g/L

1) 硫酸镍：是溶液中的主盐，是镍离子的主要来源。硫酸镍含量低，溶液分散能力好，镀层结晶细致，容易抛光，但阴极电流效率和极限电流密度低，沉积速度慢；硫酸镍含量高，允许使用的电流密度大，沉积速度快，但溶液分散能力稍差。

2) 氯化镍：在只有硫酸镍的溶液中通电，

镍阳极的表面容易钝化，影响镍阳极的正常溶解，溶液中的镍离子含量迅速减少，导致溶液性能恶化。加入氯离子，能显著改善阳极的溶解性，还能提高溶液的导电性，改善溶液的分散能力，因而氯离子是镀镍溶液中不可缺少的成份。氯离子含量过高，会引起阳极过腐蚀或不规则溶解，产生大量阳极泥并悬浮于溶液中，使镀层粗糙或形成毛刺。

3) 硼酸：在镀镍时，由于氢离子在阳极表面放电，会使溶液的 PH 值逐渐上升，当 PH 值过高时，阳极表面附件的氢氧根离子与金属离子形成氢氧化物夹杂于镀层中，使镀层外观和力学性能恶化。硼酸在水溶液中会离解出氢离子，对溶液的 PH 值起缓冲作用，保持溶液 PH 值相对稳定。硼酸含量过低，缓冲作用太弱，PH 值不稳定；含量过高，硼酸容易析出，造成镀层出现毛刺等。

4) 硫酸钠：是导电盐，使溶液具有良好的导电性，加入后可使镀暗镍在常温下进行。

2.3 材料性能分析

换热器选用的材料成分见表 1。这四种材料由于化学成分的不同，其化学、电化学性质也存在明显的差异，因而在进行表面处理时需有其相应的前处理方法，以保证镀层质量，对单一材料实施电镀从工艺上来讲是完全可行的，但当上述几类材料焊接成组件后，因为前处理方法的差异，从理论上分析要保证不同材料上的镀层同时实现较高的结合强度存在难度。

表 1 材料化学成分表  
Tab. 1 Chemical compositions of materials

序号	材料牌号	化学成分 / %
1	S-03	Cr11.5 ~ 12.5, Ni10.3, Mo0.5 ~ 0.8, Ti0.15 ~ 0.25, Si0.15, Mn0.15, Fe 其余
2	QCr0.8	Cr0.5 ~ 0.7, Ni0.01, Si0.01, Fe0.015, Cu 其余
3	0Cr18Ni10Ti	Cr17 ~ 19, Ni9 ~ 12, Ti0.5 ~ 0.8, C≤0.08, Si≤1, Mn≤2, P≤0.035, Fe 其余
4	GH202	Cr17 ~ 20, Mo4 ~ 5, Ti2.2 ~ 2.8, Al1 ~ 1.5, W4 ~ 5, Si0.6, Mn0.5, B4, Ni 其余

### 2.3.1 QCr0.8 材料分析

QCr0.8 是含铬量 0.8% 的青铜合金, 其中含有的其他元素基本为金属元素, 材料本身具有对氢脆不敏感、浸蚀残渣较少、耐蚀性较低等特点。在对 QCr0.8 电镀前处理时, 经过一般的化学除油、浸蚀和光亮浸蚀, 不进行其它预镀层等措施, 即可保证镀层结合强度, 一般除油选用弱碱性中温溶液进行; 浸蚀选用稀硫酸溶液; 光亮浸蚀选用硫酸和铬酐的混合溶液, 因 QCr0.8 材料浸蚀残渣少, 本工序可以不进行。

铜合金电镀工艺流程:

除油→浸蚀(稀硫酸)→光亮浸蚀(可不进行)→镀镍

### 2.3.2 S-03, 0Cr18Ni10Ti 和 GH202 材料分析

S-03 材料属于含铬量中等的不锈钢类材料, 耐蚀性较其它含铬量较高的不锈钢低; 1Cr18Ni9Ti 材料为含铬量较高类不锈钢, 具有较强的耐蚀性; GH202 材料属于镍基高温合金钢, 具有较 0Cr18Ni10Ti 材料更高的耐蚀性, 在不锈钢酸洗的混合酸中一般不会形成过腐蚀。

在电镀工艺流程中, 钢铁件一般选用中高温的强碱性溶液进行除油和中等强度的盐酸溶液进行浸蚀, 即可保证基材前处理的需要。但此三类材料表面均覆盖一层薄而透明的氧化膜, 此膜去除后又能迅速形成, 直接影响后续镀层结合强度, 前期必须采用充分的浸蚀工序去除致密的氧化膜后, 再通过电镀和浸蚀同槽进行的特殊预镀处理方式, 在基材表面覆盖一层厚度仅为 1~2 微米的预镀层, 确保后续镀层的结合强度。其中前期采用的浸蚀溶液因材料耐蚀性不同而不同, 一般 S-03 材料镀前选用硝酸溶液进行, 0Cr18Ni10Ti 和 GH202 材料选用浸蚀性强的混合酸溶液。

因为硝酸和混合酸对铜合金材料有明显的过腐蚀作用, 前处理中无法选用, 所以仅能选用盐酸溶液进行浸蚀。但 GH202 材料上形成的氧化膜最为致密, 盐酸的浸蚀性略有不足, 浸蚀质量存在一定不稳定性。

不锈钢电镀工艺流程:

除油→浸蚀(盐酸 50%)→预镀镍→镀镍

### 2.4 可行性分析

根据咨询和查阅国内、外相关表面处理专业资料, 对于镍镀层同时在铜合金和不锈钢上沉积, 在同一零件上既具有焊接功能的同时, 又具有高温下的抗氧化保护镀层功能, 此类工艺方法在国内未见报道, 国际上也仅有俄罗斯一家。

通过对换热器所有材料的性能进行分析, 换热器电镀必须采用铜合金镀前处理的工艺流程和工艺规范, 镀镍采用不锈钢镀镍流程中的预镀镍和镀镍规范, 局部电镀采用复杂的手工遮蔽方式进行。不锈钢镀前处理均选用碱性和酸性相对较强的溶液, 为了减少 GH202 材料浸蚀质量的不稳定性, 根据产品结构分析和性能要求, 可以对 GH202 材料外表面采用遮蔽方法不电镀。预镀镍工序在保证不锈钢电镀质量的同时不会对铜合金造成影响, 完全可以选用。

在组合流程进行生产存在以下几个技术难点:

1) 产品多种材料组合, 各材料镀前处理和镀镍溶液及规范差异过大, 采用铜合金前处理溶液处理换热器, 溶液碱性较弱、浸蚀性较低的特点, 对不锈钢基材表面的脱脂和活化处理能力略有不足, 最终导致镀层结合强度较低, 直接降低钎焊的可靠性;

2) 对装配配合面、螺纹孔等部位的遮蔽, 采用常规的刷胶无法实现;

3) 镍镀层在同一零件上既具有焊接功能, 又必须具有高温下的抗氧化保护功能, 这要求镍镀层纯度、与基体结合强度等性能非常高。

根据以上分析认为, 后续需开展验证工艺试验, 选择适用于所有材料的溶液和工艺规范, 以保证整个产品的电镀质量。

## 3 工艺研究过程

### 3.1 试验件

9 件 (1#~9#) QCr0.8+0Cr18Ni10Ti+GH202+S-03。

将同规格 (100×50×2 mm) 的三种材料试片点焊成组合试验件, 按照铜合金和不锈钢适用的

不同工序流程开展电镀试验,以考察各个材料在不同溶液中的处理结果及其对后续电镀质量的影响。

### 3.2 试验方案

#### 3.2.1 铜合金电镀工序流程

利用试验件按照铜合金电镀的工序流程进行电镀,再检测试验件上各个材料表面上镀层的结合强度。

工序流程:除油→浸蚀(稀硫酸)→光亮浸蚀→镀镍

#### 3.2.2 不锈钢电镀工艺流程

利用试验件按照不锈钢电镀工序流程进行电镀,再检测试验件上各个材料表面上镀层的结合强度。

工序流程:除油→浸蚀(盐酸)→预镀镍→镀镍

#### 3.2.3 遮蔽试验

对照产品结构,采用遮蔽方法进行试验,考察非镀覆面上和镀覆面上是否满足设计要求。

### 3.3 溶液配方及规范

#### 3.3.1 预镀镍配方及规范

氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	200~250 g/L
盐酸 (HCl)	50~150 g/L
温度	室温
时间	4~6 min
电流密度	5~8 A/dm <sup>2</sup>

#### 3.3.2 镀镍配方及规范

硫酸镍 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	130~170 g/L
氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	10~15 g/L
硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	80~120 g/L
硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	25~35 g/L
温度	室温
PH 值	5~5.5
电流密度	0.5~1 A/dm <sup>2</sup>
时间	2~4 h

### 3.4 镀层检测方法

#### 3.4.1 镀层结合强度检测 (依据 GB5270-85)

热震试验:依据 GB5270-85.1.12 条款,在 220 ℃下保温不少于 30 min,然后立即放入冷水

中骤冷,观察表面镀层状态,检查镀层结合力。

锉刀试验:依据标准 GB5270-85.1.5 条,在试件固定后,用粗齿扁挫从基体金属至镀层成 45°锉其断面,观察镀层是否从基体上剥离。

#### 3.4.2 高温钎焊试验

按照设计和产品加工过程要求,产品电镀后均进行高温钎焊过程,镀层应无脱落、起皮、起泡等不良现象出现。

### 3.5 镀层试验及检测结果

#### 3.5.1 浸蚀试验及结果

通过对试验件选用稀硫酸、盐酸(50%)进行浸蚀工序后,再进行正常的电镀流程,最后对镀层结合强度进行检查,确定最佳的浸蚀溶液。

结果:选用稀硫酸进行浸蚀,铜合金材料表面氧化物去除彻底,镀层结合强度均合格,不锈钢材料表面的氧化色无明显变化,镀层均大面积起皮,镀层结合强度不合格;选用盐酸溶液进行浸蚀,铜合金材料和不锈钢材料表面的氧化物均去除完全,镀层质量合格。

#### 3.5.2 预镀镍试验及结果

试验件用无预镀镍电镀流程和有预镀镍电镀流程进行电镀,对各个材料表面的镀层质量进行检测,以确定对铜合金材料电镀过程中增加预镀镍工序的可行性。

结果:经过无预镀镍电镀工序流程,铜合金材料表面镀层结合强度合格,不锈钢表面镀层均起皮不合格;经过预镀镍电镀流程,铜合金材料和不锈钢材料表面镀层质量均合格,且铜合金表面镀层结合强度优于无预镀镍电镀镀层。

#### 3.5.3 遮蔽试验及结果

对产品进行遮蔽,选用前期浸蚀试验和预镀试验结论进行镀镍。

结果:通过电镀试验,遮蔽部位的 GH202 材料表面均无镀层沉积。

#### 3.5.4 高温钎焊试验结果

将 3 件试验件进行电镀,选用前期试验的初步结论,采用盐酸溶液进行浸蚀,并增加了预镀镍工序。镀后初步检测镀层质量合格后,再模拟钎焊过程进行热处理,检查热处理后的镀层质量,确定镀层结合强度是否满足钎焊的热处理过

程需要。

结果: 镀层无起皮、鼓泡等结合强度不合格的问题出现, 镀层质量合格。

### 3.6 试验结果

根据开展的各项试验, 确定了以下几个试验结果:

采用盐酸溶液进行浸蚀, 可以去除各类材料表面的氧化物, 满足后续电镀质量的需要。

增加预镀镍工序, 可有效保证镀层在各个材料上的结合强度。

在电镀过程中通过采用不同的组合方法遮蔽 GH202 材料部位, 可以确保该部位无镀层沉积, 避免 GH202 材料表面镀层质量不稳定问题。

用以上结论生产的试验件进行了钎焊热处理试验和高温抗氧化试验, 钎焊质量和抗氧化质量完全合格。

## 4 试生产

通过使用试验得出的局部电镀方案对两套换热器进行了正常电镀, 结果进行遮蔽的 GH202 材料外表面无镀层沉积, 遮蔽效果良好, 其余表面正常沉积的镀层结合强度性能检测合格; 产品经过高温钎焊过程和高工况试车, 未见镍镀层脱落、起皮等不良现象, 镀层性能同时满足钎焊和抗氧化性能要求。

## 5 结论

研究取得了成功。对多材料焊接的组件进行

局部镀覆暗镍镀层, 根据各材料性能不同, 通过局部遮蔽、浸蚀溶液的选择、预镀工艺的确定等方式, 满足了换热器对镀层钎焊性、高温抗氧化性的要求。本研究成果已在多个不同类型的换热器上应用。

### 参考文献:

- [1] 曾华梁. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.
- [2] 张允诚, 胡如南. 电镀手册 [M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [3] 张贵田. 高压补燃液氧煤油发动机[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [4] 冯绍斌. 电镀清洁生产工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 李昇. 金属表面清洗技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 张康夫, 萧怀斌, 罗永秀. 防锈材料应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] 刘道新 主编. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2006.
- [8] 刘振海, 富山立子. 分析化学手册第八分册热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [9] 郭会民, 赵仕哲, 李万万. 溶化极混合气体保护焊工艺研究与应用[J]. 火箭推进, 2007, 33(2):57-62.
- [10] 韩冬, 杨合, 张立武, 等. 旋 3A21 铝合金热处理及旋压温度其组织性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(2): 225-228.

(编辑: 王建喜)