

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194180.9

[45]授权公告日 1999年8月18日

[11]授权公告号 CN 1044729C

[22]申请日 94.11.15 [24]颁证日 99.5.12

[21]申请号 94194180.9

[30]优先权

[32]93.11.16 [33]US[31]152714

[86]国际申请 PCT/CA94/00631 94.11.15

[87]国际公布 WO95/14121 英 95.5.26

[85]进入国家阶段日期 96.5.16

[73]专利权人 安大略水疗处

地址 加拿大安大略省

[72]发明人 吉努·帕隆博

菲利普·C·利希滕伯格

弗朗西斯科·冈萨雷斯

亚历山大·M·布伦南斯图尔

[56]参考文献

US4624750 1985.12.1 C25D7/04

审查员 梁金奎

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

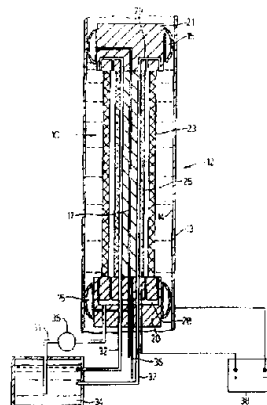
代理人 任永武

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 具有一段内部电镀结构的金属管

[57]摘要

本发明是一种通过就地电镀维修方法处理一个或一个以上已坏管段的金属管,例如热交换器管。该修理后的金属管段具有一电沉积结构层,该结构层具有0.1毫米至2.0毫米的厚度,并具有20至5000nm的平均颗粒尺寸,结构层的金属具有30%至70%的形成孪晶的晶粒边界层。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1.一种具有对已坏管段的内壁电镀一金属结构层的金属管, 所述金属结构层具有超细晶粒的显微结构, 所述镀层具有 0.1 毫米至 2.0 毫米的厚度, 其特征在于, 所述超细晶粒显微结构具有 20 至 5000 nm 范围的平均颗粒尺寸, 结构层的金属具有 30 % 至 70 % 的形成孪晶的晶粒边界层.

2.如权利要求 1 所述的金属管, 其特征在于, 所述结构层的金属具有 50%至 70%的形成孪晶的颗粒边界层.

3.如权利要求 1 所述的金属管, 其特征在于, 所述平均晶粒尺寸范围是 20 至 1000 nm .

4.如权利要求 1 所述的金属管, 其特征在于, 所述的平均颗粒尺寸的范围是 100 至 250 nm .

5.如权利要求 1 所述的金属管, 其特征在于, 所述结构层包括一种结合在其中的足够数量的闭合剂, 以便随时间推移在电镀之后阻止在电镀结构层内的颗粒尺寸的增大.

6.如权利要求 5 所述的金属管, 其特征在于, 所述的闭合剂是磷和钼.

7.如权利要求 6 所述的金属管, 其特征在于, 所述的闭合剂是磷, 并且含有 400 - 4000 ppm 重量的电镀层.

8.如权利要求 6 所述的金属管, 其特征在于, 所述结构层包括一种耐腐蚀剂或一种增强剂或它们两种.

9.如权利要求 8 所述的金属管, 其特征在于, 所述的耐腐蚀剂是由一组硫酸锰、钼酸钠和铬盐组成; 而所述加强剂由一组硫酸锰、钨酸钠和硫酸钠和硫酸钴组成.

10.如权利要求 1 所述的金属管,其特征在於,所述的结构层包括每层具有不同化学成分的多层.

11.如权利要求 11 所述的金属管,其特征在於,所述的管是铁、钼或镍的任何一种的合金,而电镀结构层是镍层,该层维氏刚度  $> 200$ ; 屈服强度  $> 5625$  公斤/厘米<sup>2</sup>; 拉伸强度  $> 7030$  公斤/厘米<sup>2</sup>; 以及弯曲时的失效伸长率  $> 10\%$ .

12.如权利要求 12 所述的金属管,其特征在於,所述结构层其维氏硬度  $> 250$ , 屈服强度  $> 7030$  公斤/厘米<sup>2</sup>, 拉伸强度  $> 10545$  公斤/厘米<sup>2</sup>, 以及弯曲时失效伸长率  $> 10\%$ .

# 说明书

---

## 具有一段内部电镀结构层的金属管

本发明是一种用于通过就地电镀在结构上加强管子的方法和装置。这种方法尤其适用修理由于局部和总体腐蚀、应力裂缝或疲劳裂纹这些情况而已坏的热交换管子。这种方法还特别应用于保养和维修用在电力发电设施，例如核电站中的高温高压的热交换器。

只要熟练本技术的人都将会认识到本发明具有普遍的工业实用性并可应用于各种各样的金属容器的维修场合，因此这种方法就可具体参照热交换器管道来予以说明。在这方面，热交换器管子的结构完善的维护保养提出了一个存在着的工业问题。热交换器管子的壁必须牢固和耐腐蚀，而还要尽可能的薄以提供通过管壁的有效热传递。在一定的环境条件下，热交换管会变坏，但是这种变坏可能不是均匀地发生。更确切说，微裂纹或其它缺陷提供了局部的管中变坏的部位，而如果对这样的部位维修就可大大地延长整个管子的寿命。

当维修一段已坏管道的时候，基本上是使壁恢复到其初始的机械设计指标，例如爆破压力(圆周强度)、弯曲强度、疲劳强度和腐蚀余量。目前，用于管子维修的通常做法包括将一个具有合适尺寸和机械特性的管套插入需要修理的管段，并通过摩擦粘结、焊接或铜焊到管子上的方法，最后将该管套固定在适当的位置上。

这种装套技术存在若干缺点。需要维修的已坏管子部分由于其位置或几何形状的原因可能并不适用于装套。装套后的管段由于双层壁的影响和流经装套管部分的流量减小不能达到原始的热传导

指标。例如，套与管子的贴合面积相当小，因而在套和管之间存在一个缝隙，该缝隙减少了热传导。在结合部位的严重的金属不连续性的产生可导致在那个部位上的管子的机械性能和耐腐蚀性的下降。

虽然耐腐蚀的金属薄层的就地电镀已为大家知道多时，例如美国专利第 4,624,750 号，但本发明提供了一种改进的方法，这种方法可以使电镀的金属结构层被结合到一段已坏的金属管内壁上。这种电镀条件产生具有一种特细晶粒的微观结构的金属层，所述的特细晶粒微观结构还在金属晶粒间形成高度的孪晶晶界(即“特殊”的晶粒边界)由此赋予该电镀层高强度和耐腐蚀性，而又保持良好的延展性。

为实现上述目的，本发明提供了一种具有对已坏管段的内壁电镀一金属结构层的金属管，所述金属结构层具有超细晶粒的显微结构，所述镀层具有 0.1 毫米至 2.0 毫米的厚度，其特征在于，所述超细晶粒显微结构具有 20 至 5000 nm 范围的平均颗粒尺寸，结构层的金属具有 30 % 至 70 % 的形成孪晶的晶粒边界层。

本发明还提供一种用于就地将一金属结构层电镀到一段已坏的金属管内壁上的方法，该方法包括以下步骤：

a)用机械的方法清洁该管段的内管壁表面；

b)将一电极头插入该金属管内，并使它移动以便它跨越该已坏的管段，所述电极头具有一个基本沿其长度延伸的电极、在其一端或两端上的、用于密封在该管段内的流体的密封装置和用于供流动着的流体进、出该管段的循环装置；以及

c)通过使含有至少一种有价值的金属盐的电解液流经该管段，并在该电极和金属管之间施加一个可电镀 0.1 至 2 毫米厚的金

属层的脉冲直流电流(其频率为 10 至 1000 赫兹, 其占空比在 10% 至 60%的范围内)将一金属的结构层电镀到管壁上。

本发明还包括一个用于实现本发明方法的电极头。本发明的电极头可以插入被维修的金属管中。最好该金属管的内径至少为 5 毫米。该电极头包括一个密封装置, 它设置在电极头的一端或两端上, 用于将电极头固定在一段管子内, 由此形成一个室, 并容纳在该管段内流动的流体。一个电极, 例如由铂丝制成的一种柔性管状结构件, 基本上是在电极头的长度上延伸。最好是一种多孔非导电的(较理想是塑料的)管套沿着电极的整个长度包围该电极。该电极头具有一个提供所述室和一外部流体容器之间流体连通的流体循环装置。

#### 附图的简要说明

图 1 是一个用于插入一管子内的电极头的横剖面图, 该电极头具有在其每端上的密封装置、流体循环装置和一个电极;

图 2 是用于实现本发明方法的另一个电极头的横剖面图;

图 3 是具有一可热膨胀的 O 型密封圈的密封结构的一电极头的上部的横剖面图, 其中该电极头被密封在管子内;

图 4 是在压进图 3 的电极头的 O 型圈密封件时使用的一个夹紧装置的立体图;

图 5 是带有图 4 夹紧装置的一个电极头的立体图, 该夹紧装置安装在该电极头上;

图 6 是图 3 的电极头部分的横剖面图, 其中该电极头正被移离该管子;

图 7 是本发明的另一实施例的一个电极头的横剖面图;

图 8 是在图 7 的 8-8 线方向看的俯视图;

图 9 是本发明的电极头的又一实施例的横剖面图;

图 10 是横剖的光学金相照片(100X), 它示出按本发明所产生的一电镀镍层;

图 11 是传真电子显微放大照片(15000X), 它示出特细晶粒结构和由本发明产生的一镍层的高度孪晶体。

本发明将涉及金属管, 例如用任何市售的铁、铜和镍基的合金制成热交换器管子的原地修理予以说明。按本发明所沉积的电镀金属层可以包括任何市售的铁、镍、铬或铜轴承合金。被维修的管子的内径至少是 5 毫米, 但通常是在 10 毫米至 50 毫米的范围内; 被维修的管段可以短到 5 毫米, 但通常是在 100 毫米至 900 毫米的范围内。下面的说明是涉及在管子的内壁上的电镀镍的例子来说明本发明的方法。熟悉本技术的人可认识到本发明具有比下文具体说明的更为广泛的应用。

现参看图 1, 一电极头 10 被插入一金属管 12, 例如一镍/铜合金的热交换器管子中, 并对需修理的管子 12 的一段 13 进行操作。该管段 13 有一个内壁 14。电极头 10 在其每端上具有绝缘管段 13 内的电极头 10 和容纳在该段内的电解液和其它加工流体的密封件 15, 该密封件最好是可膨胀的。该密封件 15 通过一根与一增压最好是在  $6.89 \times 10^4$  至  $2.76 \times 10^5$  帕(10 至 40 磅/英寸<sup>2</sup>的范围内)空气源连接的毛细管状的空气管 17 被充气膨胀。这两个密封件 15 围绕着最好为圆柱体形状的端底座 20 和头部 21 两部分设置。一外部的管状多孔的塑料套 23(它可以是一种塑料例如聚丙烯构件)在所述底座 20 和头部 21 之间延伸, 并含有一电极 25, 该电极在管壁 14 电镀状态下是阳(氧化)极, 它最好是由在电极头的底座 20 和头部 21 之间延伸的被编织的铂丝制成的一个软的多孔管形件。该软套 23

提供一在阳极和阴极，即电极 25 和管子 13 之间的分界面；从而防止在电镀过程中的短路。该套还阻止了对在管壁 14 上的金属沉积的干扰，这种干扰可能是在电镀过程中产生的气体或渣粒而产生的。流体是通过分别在底座 20 和头部 21 上形成的馈给进口装置 28 和出口装置 29 循环通过管段 13 的。导管 31 和 32 通过一容器 34 和被联结的泵装置 35 与所述进口装置 28 和出口装置 29 相连接。最好穿过底座 20 设置一热电偶 36 以监控在电镀过程中的温度。阳极 25 和管段 13(阴极)借助于合适的导线接头被连接于一直流电源。

空气管 17、导管 32、管状阳极 25 和管状塑料套 23 都是柔性的，以允许电极头 10 可以被拉出通过具有弯曲的管子 12。一旦该电极头 10 被定位在管子 12 内的所要求的位置上，增压空气就被提供，通过管 17，由此膨胀密封件 15。最好密封件 15 是环形的橡胶件(可以加设肋)以提供对内管壁 14 的有力的夹紧。熟悉技术的人都可认识到其它的密封结构，例如可热膨胀的 O 型圈，也可以用于起到与本实施例的可膨胀的密封件 15 同样用途的作用。另外，不同型式的密封件可用在电极头 10 的各端上。在一些应用中，在该底座 20 上可设有一可膨胀的密封件 15，而在电极 10 的另端上的密封可由一个单独的可移动的塞(未图示)来实现。

流体通过联结有导管 31 和 32 的进口装置 28 和出口装置 29 提供给被安置的电极头 10，并循环通过它。导管 31 和 32 根据应用场合可以相当长例如长到 152.4 米 (500 英尺) 虽然在图 1 中只示出一个流体容器 34，显然，还可以使用多个的带有合适的阀门的流体容器，以将加工流体提供给电极头 10，并使加工流体循环通过该电极头。熟悉技术的人可以理解到一个用于电极头 10 的较理想

的流体供给装置可以包括泵、阀和程序控制和监视设备，以在精确的流速、压力和温度条件下提供通过该电极头 10 的流体。

最好该电源 38 是一种具有 400A/20V 最高输出的市售的脉冲电镀电流装置。显然，可以使用一汇流排(未显示)连接插入多根管子 12 中的多个电极头 10。

在一些情况中，只需要处理一直管段，例如接近热交换器的管板的管段。从而，可以使用一种具有刚性较好的电极的电极头。被用在核电站中使用的热交换器管通常具有 10 毫米至 25 毫米的直径。较理想是电极头 10 的电极 25 的直径为 1 毫米至 12.5 毫米，更为理想的是 2 毫米至 10 毫米，而最为理想的是 3 毫米至 10 毫米。按本技术领域的标准技术制作的一种刚性电极 25，例如一种纯铂的电极缺乏在狭窄的管道环境中起作用的足够的尺寸稳定性。一种用于本发明的具有合适刚性的电极 25 具有由一结构金属的内层和铂的外层组成的复合结构。

不论电极 25 的尺寸如何，该内部结构金属层都必须有高的强度和延展性。此外，这种金属必须不有害于电镀过程，并必须耐腐蚀的，以便不管通过电极头 10 的是何种电解溶液都可保持结构的完整。较理想是内金属层是钛和铌。构成电极 25 的钛和铂较理想是冷加工形成，以便保持其强度。因此，钛和铂都是充分地硬。首先制备内钛层，并然后将铂挤压到内钛层上，这样就可以使铂复盖在钛上面。

该内金属层较理想为 100 微米至 2 毫米厚，更理想为 250 微米至 1 毫米厚，而最理想是 250 微米至 500 微米厚。该外铂层较理想是 50 至 250 微米厚，更为理想是 75 至 250 微米厚，而最理想是 100 至 200 微米厚。

一个替代的电极头 50 在图 2 中示出。除了管状多孔套 53 和阳极 55 的尺寸和位置要适合容纳在管状阳极 55 内的纯金属, 例如 Ni 的晶粒 57 外, 该电极 50 的结构基本与电极头 10(图 1)的结构相同。在电镀的条件下, 这些金属晶粒 57 氧化, 因而金属离子在其阴极表面上减少, 从而驱使反应向着在阴极(管壁 14)上金属沉积方向进行。由于通常有一些渣粒要伴随金属晶粒 57 的电化电离而形成, 因此就要在阳极 55 内的进口 61 和出口 62 上设置过滤器 59。

如上所述, 可热膨胀的 O 型密封圈可用于如图 3 至 6 所示的本发明的一个电极头 40 上。图 3 示出用一种可热膨胀的 O 型密封圈 70 的一段管子 13。该 O 型圈 70 座落在—电极端 65 的环槽 72 上。该电极头端 65 较理想是用一种尺寸稳定、化学惰性的、可机加工的塑料, 例如杜邦公司以 TORLON 商标出售的那种塑料制成。所述环槽 72 具有一下支靠环面 74 和一上支靠环面 76。该 O 型圈 70 从该环槽 72 向外延伸到管段 13 的内壁 14 上, 由此密封电极头 40 的末端。通常, 该 O 型圈 70 在其松弛状态时其横截面是圆形的。当电极头 40 插入管子 12 中时以及在电镀加工过程中, 表面 74 和 76 可阻止 O 型圈 70 沿电极头末端 65 的外表面移动。一具有可热膨胀 O 型圈 70 的电极头在一电极 25 的任一端上有末端头 65 和 66(未图示)。如上所述, 最好该电极 25 是通过例如螺纹连接方法紧固于两末端 65 和 66 上的一个刚性的组合电极。除了末端 65 具有朝着电极头 40 的方向、超过环槽 72 处形成的一个槽 90 和支靠环面 92, 末端 66 具有一个朝着电极头 40 的电极 25 方向、超过环槽 72 形成的一个槽 90 和支靠表面之外, 该电极头末端 66 的结构基本上与末端 65 的结构相同。设计成这样结构的原因可以以下说明中清楚看出。

现将参照图 4 和 5 说明将 O 型圈 70 插入管子 12 中的方法。为准备用于插入的电极头 40，O 型圈 70 被定位在该电极头端 65 的环槽 72 内。为将电极头 40 插进管子 12 中，必须使 O 型圈 70 变形得当电极头 40 被插入管子中时，使与环槽 72 相对的 O 型圈 70 的表面不可接触管壁 14。一夹紧装置 80(如图 4 中所示)被用于挤压 O 型圈 70，以减小其外径到足以能将电极头 40 插进管段 13 中。

该夹紧装置 80 包括一底板 120、一第一夹紧机构 122、一第二夹紧机构 124 和一手柄 126。该第一和第二夹紧机构 122 和 124 定位在该底板 120 的上表面 128 上，并被设置在该底板 120 的相对两端上。该夹紧装置 80 适用于在其任一端上都有一 O 型圈 70 的一个电极头 40。因而，该第一和第二夹紧机构 122 和 124 要设置得分开一足够的距离，以便电极头 40 的包括有一 O 型圈 70 的各端都可以容置在各夹紧机构上。

每个夹紧机构 122 和 124 包括一个下部 130 和一个上部 132，它们借助一铰链 134 转动连接，以在一打开位置(见图 4)和一闭合位置(见图 5)之间转动。该下部 130 具有一设有一凹槽 138 的上表面 136。同样，该上部 132 具有一设有一凹槽 142 的内表面 140。当夹紧机构 122 闭合时，两凹槽 138 和 142 形成一个空腔，供具有 O 型圈 70 的电极头端 65 容置其中。空腔的圆周长要足够小到当该夹紧机构 122 闭合时该 O 型圈 70 变形(即，迫使在电极头 40 的轴线方向横向地变形)。该空腔的圆周长度要选择得使带有已变形的 O 型圈 70 的电极头 40 可以被插入待处理的管子 12 内。

该上表面 136 具有一个向上延伸的凸缘部分 144。该上部 132 设有一相配合的凹槽 146，以便当该夹紧机构闭合时，凸缘 144 容置在槽 146 中。上部 132 和凸缘 144 设有当该夹紧装置 80 闭合时

相互对准的横向延伸的通孔 148。

在使用时，电极头 40 沿着底板 120 轴向置放，以使在电极 40 的各端上的 O 型圈 70 容置在凹槽 138 上。然后每个夹紧机构 122 和 124 的上部 132 闭合到图 5 所示位置。该夹紧机构 122 和 124 通过施加压力使上部 132 向下枢转，以便上表面 136 接触内表面 140 而闭合。然后将一杆 150 插穿过对准的孔 148，以将夹紧机构 122 和 124 锁定在闭合位置上。

然后 O 型圈 70 被足够冷却，以便当电极头 40 离开夹紧机构 80 时，它们将暂时保持变形。所要求的冷却程度将取决于各种因素，包括 O 型圈 70 的成份以及将电极头 40 定位在管段 13 内所需要的时间长短。该 O 型圈 70 最理想是被冷冻到  $-90^{\circ}\text{C}$  以下，更为理想是低于  $-120^{\circ}\text{C}$ ，而最理想是低到  $-170^{\circ}\text{C}$  至  $-196^{\circ}\text{C}$ 。该 O 型圈 70 可以通过将它浸入液体氮 ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) 中被冷冻。该沉浸可以用手柄 126 升起夹紧装置 80 来完成。如果采用液氮，冷却就很迅速，因而该夹紧装置 80 可以只在液氮中浸没约 5 分钟，以达到所要求的温度。然后将夹紧装置 80 从液氮中拿出，拆去杆 150，打开夹紧机构 122 和 124，并使该电极头 40 从夹紧装置 80 中拿出。然后准备将电极头 40 插入管子 12 中。由于该夹紧机构 80 要经受这样极端低温度，因此它是用一种可以经受这样迅速的温度变化而无结构损坏的材料，例如碳钢制成。

当在液氮中经过冷冻后，在该电极头 40 被插入管段 13 内时，O 型圈将以该变形状态保持约 5 分钟。当该电极头 40 正确定位时，O 型圈 70 将温度升高，并扩展到其原始的形状以接触管壁 14，并对电极头 40 提供一个确实的密封。当在正确位置上时，该密封件可承受高到  $6.89 \times 10^5$  帕 (100 磅/平方英寸) 的压力，而基本无任何

泄漏发生。相比之下，就图 1 所说明的可膨胀的密封件 15 通常可以承受约  $1.38 \times 10^5$  帕（20 英磅/平方英寸）的压力。

当电镀过程完成时，该电极头 40 只要将它拉出管子 12 就可移走。如图 6 中所示，通过使电极头 40 在箭头 A 的方向上移动，就使在每一端 65 和 66 上的 O 型圈 70 滚动越过支靠面 76，并进入槽 90，通过支靠面 92 使它们保持在槽 90 的适当的位置上。该槽 90 要足够凹进，以便当 O 型圈 70 处在松弛状态时当电极头 40 在槽内移动时其外壁不接触管壁 14。

O 型圈可以用任何可以变形、并在变形后的状态下经受冷冻的弹性材料制成。这种弹性材料可以是一种天然的或人工合成的橡胶。此外，这种弹性材料必须能抵抗在该加工中所利用的化学物质产生的化学裂解。较理想是，该 O 型圈 70 由一种多氟烃，例如以 VITON 商标出售的那种材料制备。

在另一实施例(如图 7 和 8 中所示)中，电极头 10 的一端可有一密封，而其另一端可以只是被电解液或其它工作流体复盖。例如，如果管子 12 被直立置放，那么电极 10 的下端(例如底座 20)就可以用一个可膨胀密封件 15 或一 O 型圈 70 予以密封。头部 21 可以没有密封件。这样，管子 12 就可以通过来自与电极头 10 插入端相对的管子端的空气被施加压力，以在电极周围容纳工作流体，并保证在任何时候电极 25 都被电解液或其它工作流体复盖。根据此实施例，相邻于头部 21 设有一定位架 100，以将电极头 10 定位在管段 13 的中央，并在电镀过程中使电极头 10 保持在那个位置上。该定位架 10 具有一上圆形部 102 和一下圆形部 104。该圆形部分 102 和 104 用任何本技术领域中所知的方法予以固定在电极头 10 上。一上臂 106 从上圆形部 102 向下延伸到管段 13 的内壁上。一下臂 108

从下圆形部 104 向上延伸到管端 13 的内壁 14 上。两臂 106 和 108 在管壁上相遇。如图 8 所示，两臂 106 和 108 基本是在管子 12 的横截面上延伸。在臂 106 和 108 之间设有开口 110，以使电解液或其它流体流过这些开口。在管子 12 内的空气压力可以根据在由电极头 10 和管壁 14 形成的电化室内的流体流速而改变。空气压力大于在该电化室内的流体压力。

如上所讨论的那样，导管 31 和 32 可以相当长，例如长到约 152.4 米（500 英寸）。由于这些导管的细窄尺寸当电解液通过导管 31 流向电极头 10，以及通过导管 32 回到容器中时，要遇到大的摩擦损失。为了减少导管 31 和 32 的纠缠，该回流导管 32 通常是与导管 31 同轴线地设置。

按照本发明，在由电极头 10 和管段 13 形成的该电化室中的压力可以通过将馈给导管 31 定位在回流管 32 内并提供一个在底座 20(见图 9)上的流动反向结构而大为减小。

现参照图 9，新的电解液通过导管 31 被泵入从容器 34 伸向电极头 10 的底座 20 的同轴线的导管 33 中。这包含电解液导管的长度的大部分。在底座 20 上，该内部同轴线的导管 31 与外部的同轴线的导管 32 分开。导管 31 伸向馈给进口装置 28，而馈给出口装置 29 将流体排入导管 32 中。返回的电解液流经的导管 32 的环形部分的横截面面积要大于导管 31(新的电解液流经的)的横截面面积。因而，在该同轴线的导管 33 内，通过内导管 31 的新电解液受到的摩擦损失要比流过导管 32 的返回电解液所受到摩擦损失大。因此，在进入电化室的新的电解液压力大大地减小。在该电化室中的被下降的压力减小了在电极头部 21 上的密封件 15 处的泄漏的危险。另外，它允许通过电化室的电解液有较大的流速，从而允许有

较高的电镀速度。

现就在管 12 的壁 14 上电镀镍来说明一种较理想的电镀方法。熟悉本技术的人可以认识到在必要的电化条件下通过采用合适的金属或金属盐可以将各种金属或合金电镀到管壁 14 上。这种电镀的化学原理是大家所熟悉的。通常，热交换器管(例如用在电力发电设施上的)是用一种镍/铜合金制成的，因此修理热交换器管的一已坏管段 13 所采用的一镍层的电镀方法可能在大多数情况下是较理想的。

本发明的较理想的方法或工艺过程包括：管段 13 的内壁 14 的初始表面处理准备、金属过渡膜的电镀或触击电镀和维修该管段 13 的结构金属层的电镀。

已坏管段 13 的内表面 14 用机械方法，例如刷或水枪喷射予以清洁，以去除任何的疏松或半粘性的沉积物。然后将电极头 10 插入管子 12 中，使其跨越该已坏的管段 13。该电极头 10 通过如所述那样膨胀密封件 15 被固定在管子 12 的适当位置上。该经固定的电极头 10 和管段 13 形成一个电化室。

通过将一种 5%氢氧化钠的水溶液以 100 至 400 毫升/分最好为 300 至 400 毫升/分的流速循环通过电极头 10 使管段 13 的表面油渍被清除。如上所述，流体流经电极头 10 是通过导管 31 和 32 进行的。一个 10 至 100mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度的电流施加在阳极 25 和阴极(管段 13)之间 5 至 10 分钟，以在内管壁表面 14 上产生强烈的氢气，从而从管子表面 14 去除所有遗留的污物和晶粒。在清除油渍之后，接着将去离子的水的冲洗水流流过该管段 13 约 5 分钟。

一种强无机酸的稀释水溶液，例如 5%至 20%的 HCl 以 100 至 400 毫升/分，最好是 300 至 400 毫升/分的流速循环通过管段 13

至 10 分钟，以溶解在内壁 14 上的表面薄膜，并活化壁面 14 以供电镀。

然而可以进行过渡金属膜或触发层的电镀。当进行电镀的金属是一种惰态金属或合金，例如不锈钢或镍铬合金时，通常需要一触发层。然而，如果金属主要含有一种活泼的或贵重的金属或合金，例如铁或铜，则就可以不需要触发层。为了沉积一触发层，一种以 60 °C 在水中的作为缓冲溶液的  $\text{NiCl}_2$  (200 至 400 克/升) 和硼酸 (30 至 45 克/升) 的溶液以 100 至 400 毫升/分，较理想为 300 至 400 毫升/分的流速循环通过管段 13。一个  $50\text{mA}/\text{cm}^2$  至  $300\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度的电流施加在两电极之间 2 至 15 分钟，以使一薄的镍触发层电镀在内管壁 14 上。一种脉冲直流电流最好用于这个步骤，并用下列指标值的电流施加：其平均电流密度为 50 至  $300\text{mA}/\text{cm}^2$ ，较理想是 50 至  $150\text{mA}/\text{cm}^2$ ，其频率为 10 至 1000 赫兹，较理想为 100 至 1000 赫兹，10% 至 60% 的工作时间或占空比，较理想为 10% 至 40%。在电解液中的氯化物酸洗各壁面 14，由此帮助在壁 14 和触发层之中形成牢固的结合，并促使在壁 14 和触发层之间产生一连续的金属界面。该触发层应足够厚，以保证被处理的管壁 14 部分不含有任何暴露的缺陷。较为理想的是，该触发层具有 2 至 50  $\mu\text{m}$  (微米) 的厚度，更为理想的是 5 至 20 微米，而最理想是 10 至 15 微米。

该管段 13 较理想是用 60 °C 的流速为 100 至 1000 毫升/分的去离子水予以冲洗 5 至 20 分钟，以去除遗留下来的氯化物。然后通过使一种含有硫酸镍 ( $\text{NiSO}_4$ ) (300-450 克/升) 和硼酸 (30-45 克/升) 的一种水溶液的电解液循环通过管套 13，这种水溶液中最好有低浓度的添加剂，例如每种浓度都不超过 1 克/升，最好为 60 毫克/升的

十二烷基硫酸钠(表面活性剂)、氧杂萘邻酮(leveler)和糖精(brightener), 以及如下所述施加一脉冲电流, 使一细晶粒镍的结构层电镀到触发层上。通过添加  $\text{NiCO}_3$  使镍阳离子充满在该电解液中。为了维修热交换器管, 如下所述这种电解液最好含有一种闭合剂(pinning 剂), 例如, 磷酸。

如熟悉技术的人可以认识到的那样, 在大多数预期的电镀条件下, 这些添加剂提供了一种较好质量的电镀层。这样, 十二烷基硫酸钠作用以减小电解液的表面张力, 由此减少或消除了电镀层表面上的凹痕。氧杂萘邻酮(coumarin)作为一种 leveler 以帮助填充在电镀层上的微裂缝。糖精(saccharin)在电镀过程中使金属层的表面光滑并降低在电镀层上的应力。

电解液溶液是以 25 至 90 °C 的温度循环, 以加强反应动力学, 而— 50 至 300 毫安/平方厘米的脉冲平均直流电密度施加在电极 25 和 13 之间。当电镀用硫酸镍时, 平均的直流电流密度最好是 50 至 150 毫安/平方厘米。电流的脉冲是以 10 至 1000 赫兹, 较理想是 100 至 1000 赫兹的一个频率进行, 而工作时间或占空比是 10%至 60%, 较理想是 10%至 40%。在许多情况下, 提供所施加电流的极性的周期性反向是有利的。极性的周期性反向用作瞬时地使电镀过程相反。这种反向过程优先在电镀层的多缺陷或较厚的区域上发生, 由此易于促使产生一均匀的层厚。另外, 使极性反向再活化金属表面以使它更易于接收进一步电镀。这种电极反向是以一种比用于电镀的电流密度更低的电流密度周期性地。其极性反向的总量最佳是不超过总占空比的约 10%。电镀进行足够时间以使镍的结构层具有要求的厚度, 典型的为 0.1 至 2 毫米。

作为最后步骤, 最好用约 60 °C、100-400 毫升/分的流速的去

离子的水冲洗该管段 135 至 20 分钟，以去除所有残留的加工化学物质。在电镀过程完成时，使密封件 15 排气缩小并拿走该电极头 10。

根据所述的工艺条件，一镍的结构层可以在约 1 至 10 小时内被电镀到该管段 13 的内壁 14 上。使用所述的铂电极的电镀加工的效率通常为 70 至 100%，并且可以在 90%至 100%的范围内。该效率根据所用的金属盐和所施加的平均电流密度在这个范围内改变（即较高的电流密度降低效率）。采用如图 2 所示和上述的一个电极头 50 加工效率基本上可以提高到 100%。

根据本发明产生的电镀层具有超细晶粒的显微结构，其中晶粒尺寸的范围是 20 至 5000 毫微米(nm)，较理想 20 至 1000 毫微米(nm)，更理想是 100 至 250 毫微米(nm)，而最理想是该电镀层的平均晶粒尺寸为 100 至 200 毫微米(nm)。通常，在加工设备中的晶粒尺寸从 20 微米至约 40 微米间变化。因此，本发明的方法可以允许至少小于电镀的金属基层约一数量级，并且事实上可以是小二或三个数量级的晶粒电镀层。因而，该电镀的结构层在为修理腐蚀或其它损坏部分而要处理的金属表面上形成一基本均匀的沉积层。

一种金属的物理性能和它对环境恶化(例如，晶界应力腐蚀裂纹、晶界的破坏、氢脆裂和腐蚀疲劳)的敏感度都与其晶粒尺寸、显微结构和化学性质有关。这样，一金属的小的晶粒尺寸是与较高的金属强度和较大的延展性相关的。(为作一回顾，请见 Fougere 等人、Scri 帕 Metall,etMater,26,1879(1992))。

本发明能够生产一有细晶粒结构并且化学成分均匀的电镀层。本发明的经过电镀的套管(sleeve)具有增强的强度，而又保持良好的延展性。此外，本发明的被电镀的金属具有良好的耐腐蚀性。

被电镀的结构层可以具有 0.1 至 2 毫米的厚度。该结构的厚度取决于相对与原始设计标准所要求的机械性能和套管材料的耐腐蚀性。例如，如果修理热交换器管，该结构层就应足够地薄，以便不妨碍流体流经管子或通过管子的热量传递。一般，晶粒的平均晶粒尺寸越小，则结构层越牢固。因此，晶粒尺寸越小，则结构层所需的厚度越小。

另外，这种方法可以在晶粒之间提供高度的孪晶晶界。本发明允许所产生的电镀层具有大于 10% 的孪晶晶界、较理想是大于 30% 的孪晶晶界，而最理想是 50%-70% 的孪晶晶界。与没有这种特殊的晶粒边界层的金属相比较，一种 30% 的高度孪晶边界层或“特殊”晶粒边界层(例如孪晶晶界层)是与较高的抗晶粒边界裂纹，例如晶界应力腐蚀裂纹的机理相关联的(见帕 lumbo 等人，*Scripta Metall, et Mater*, 25 1775(1991))。

图 10 示出一横剖的光学显微放大照片(100X)，它显示按本发明的方法在一管子上产生的一沉积镍层。该沉积镍层的均匀细微晶粒结构在该图上很明显看到。表示出用本发明的方法所形成的镍结构层上的、高百分比的“特殊”晶粒边界层的、高度的孪晶可从图 11 的 15000X 放大倍数的显微照片上看得很清楚。

这种由本发明方法构成的镍层的这种细晶粒化的高度孪晶的微晶结构提供了如下的最小机械性能值：维氏硬度  $> 200$ ；屈服强度  $> 5625$  公斤/厘米<sup>2</sup>(80,000 磅/平方英寸)；拉伸强度  $> 7030$  公斤/厘米<sup>2</sup>(100,000 磅/英寸<sup>2</sup>)；和弯曲失效伸长率  $> 10\%$ ；而较理想的维氏硬度  $> 250$ ；屈服强度  $> 7030$  公斤/厘米<sup>2</sup>(10,000 磅/英寸<sup>2</sup>)；拉伸强度  $> 10545$  公斤/厘米<sup>2</sup>(150,000 磅/平方英寸)；和弯曲时失效伸长率  $> 10\%$ 。

热交换器管，例如核蒸汽发生器管，通常是以约 300 ℃ 的温度工作。在这样的温度下，被电镀的金属中的晶粒将趋向变大。随着时间推移，晶粒尺寸变大引起该结构层的强度降低。为保持该电镀层的机构性能，较理想是阻止在电镀层中的晶粒变大。为了减轻或消除这个晶粒变大的问题，被电镀的晶粒尺寸是通过添加一种晶粒边界闭合剂予以稳定的。较为理想的是，闭合(稳定)剂是磷或钼。磷可通过添加一种可将磷，例如磷酸或亚磷酸或这两种都释放到电解液中的化学物质而被引入该电解液中。较为理想的是，电解液含有至少 0.1 克/升，较理想的是 0.1 至 5 克/升的闭合剂，而最好是 0.15 克/升的稳定剂。对于大部分的应用场合，含有 400 至 4000ppm 重量的磷的一种电镀金属可实现所要求的晶粒尺寸稳定性。

抗腐蚀剂和增强剂可以加到电解液中，以提高被电镀金属的强度或抗腐蚀性或其两者。抗腐蚀剂的一些例子是硫酸锰、钼酸钠和铬盐，例如氯化铬。加强剂的一些例子包括硫酸锰、钨酸钠和硫酸钴。大到约 50 克/升的这些添加剂的每一种可以被加到电解液中。这些添加剂产生含有少于 5%重量百分比的这些添加剂的各种组成金属的电镀金属。

通过使用本发明的方法，就可以产生一种具有两层或两层(在其相邻接的层内，每层都具有一种不同成分)以上的电镀材料。例如，为加强一蒸汽发生器管，一厚的镍层首先电镀到被处理的区域上。接着，可以电镀制成该蒸汽发生器管的材料的一薄层。由于沉积镍的高的电镀速度是可能实现，由镍来电镀套管的大部分厚度(例如，约 90%)是有利的。另外，镍的电镀需要相当少量的监控。电镀具有类似于蒸汽发生器管的成分的外层可帮助于保证在使用环境中的电化学相容性。

# 说明书附图

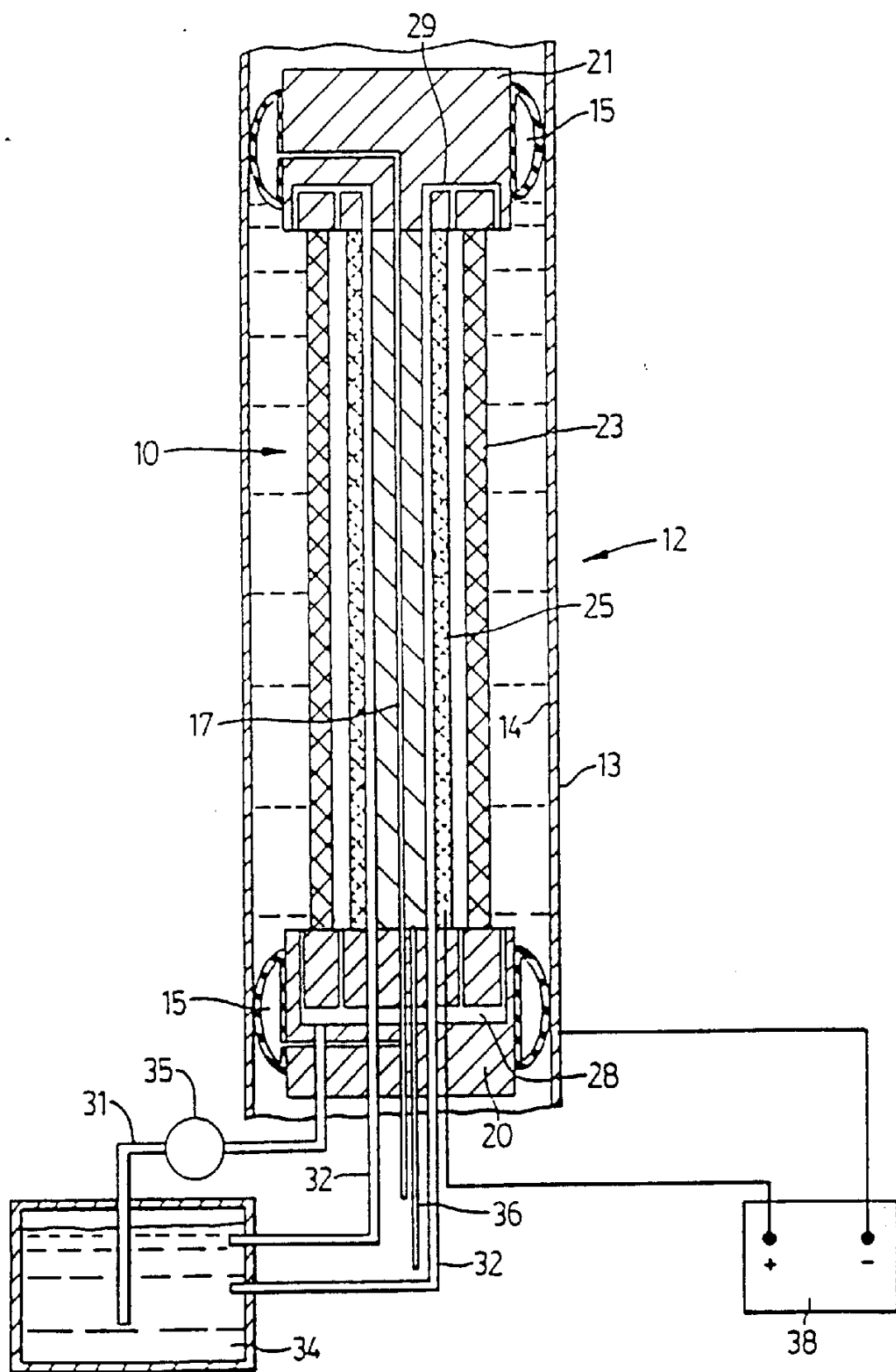


图 1

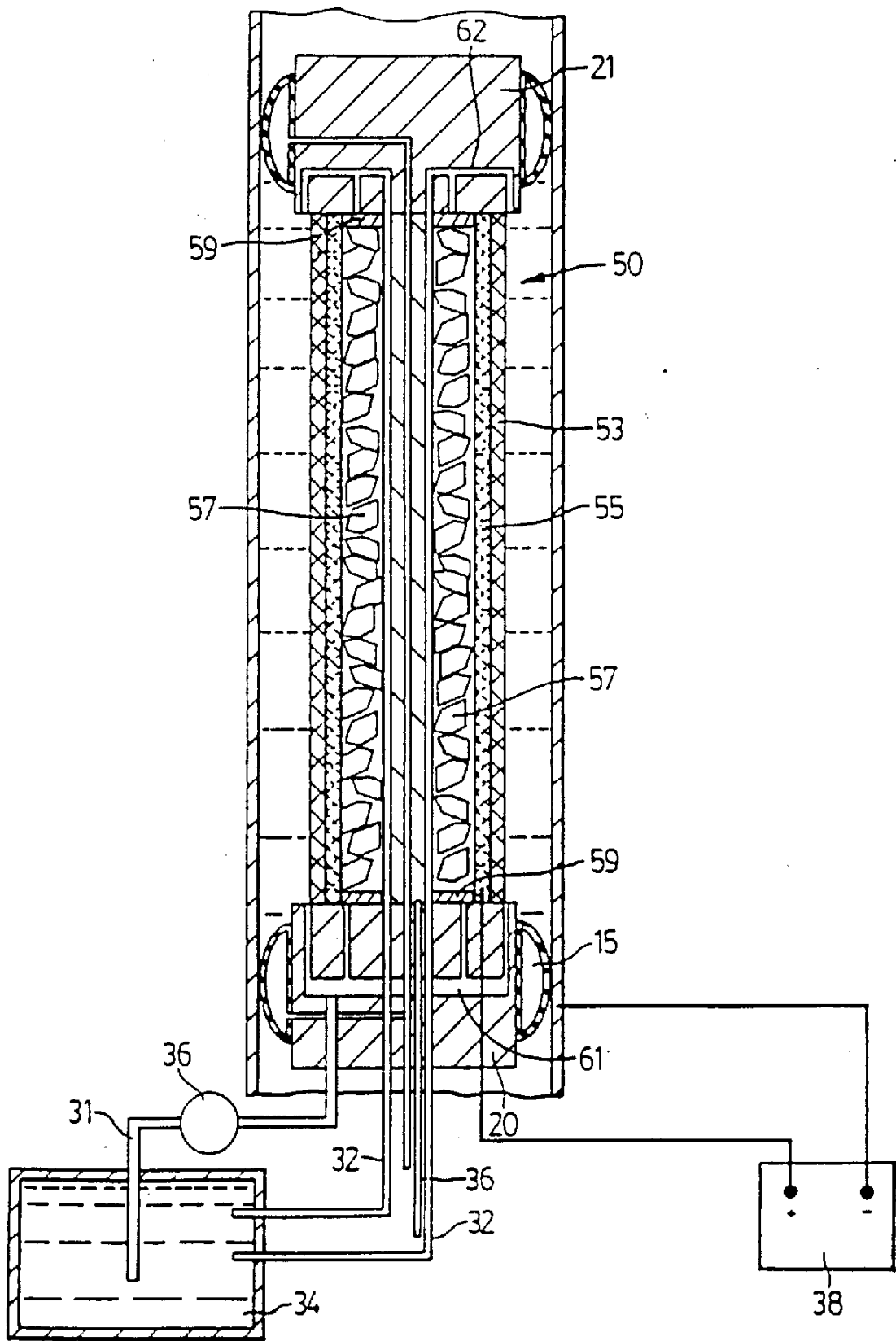
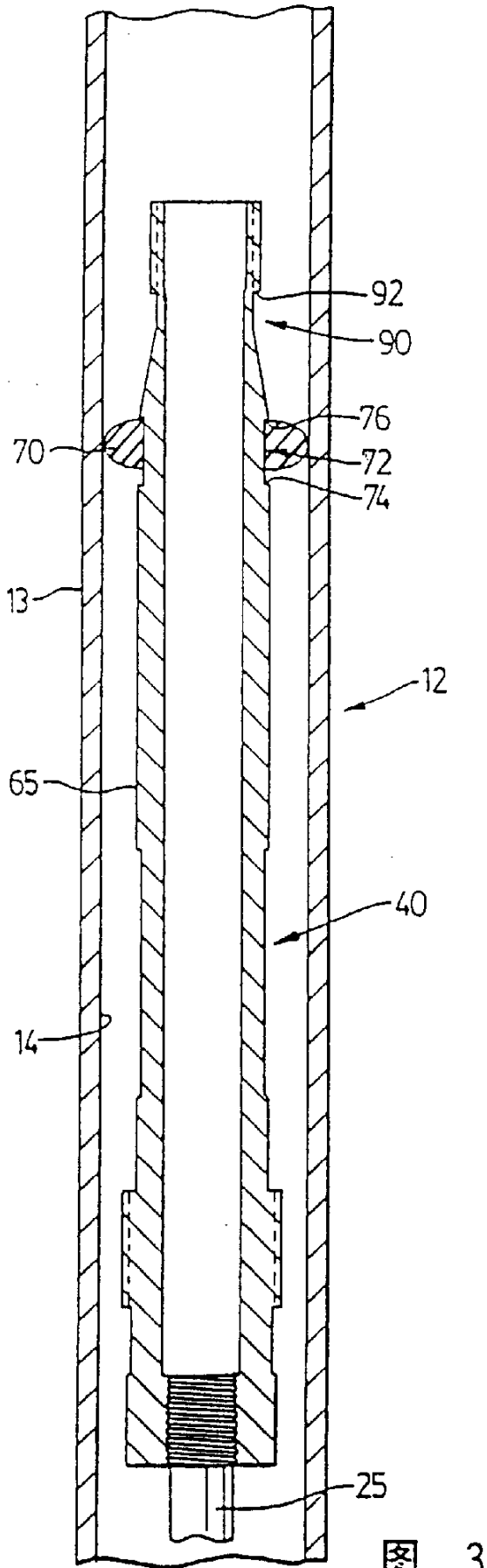


图 2

○



○

3

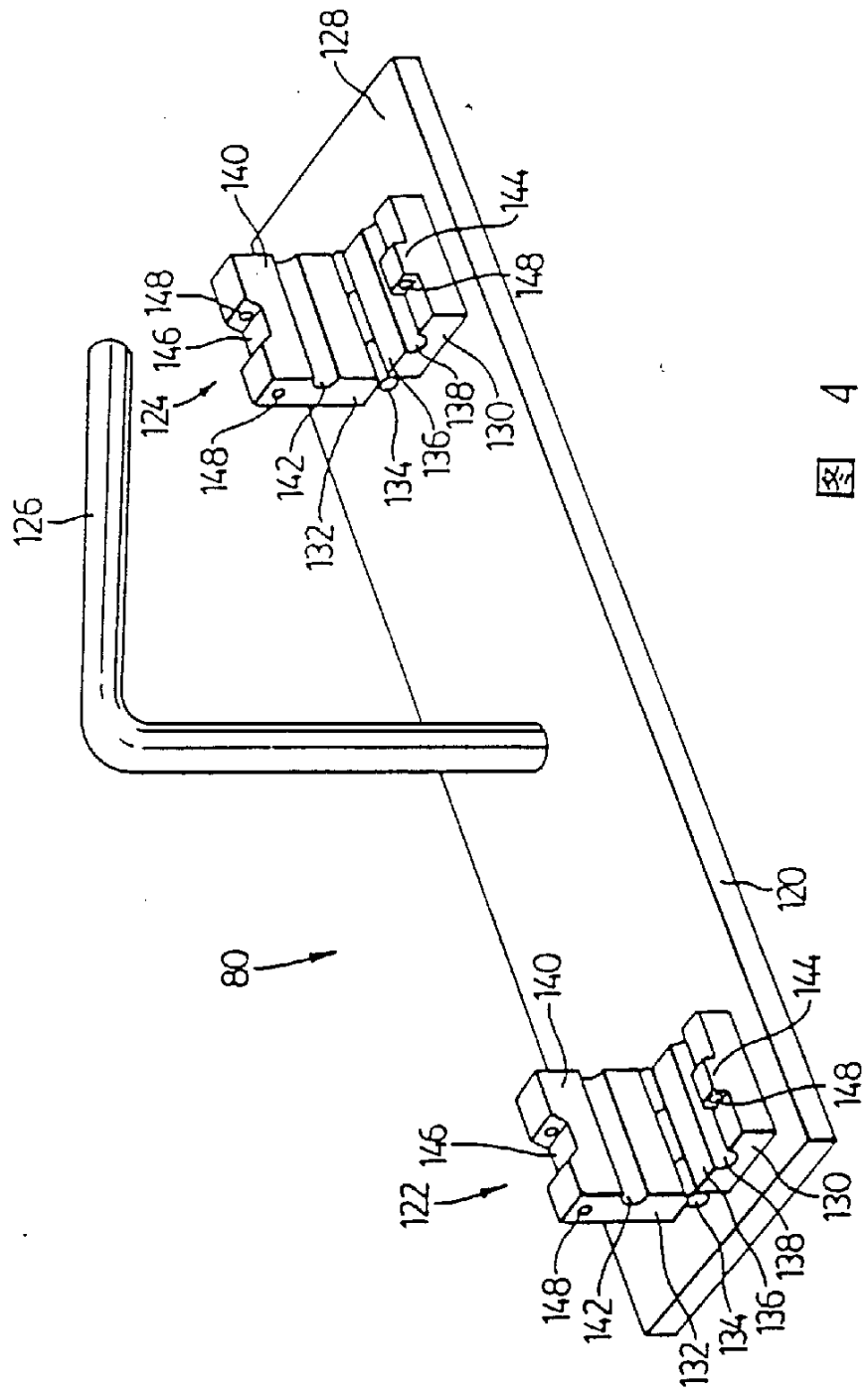


图 4

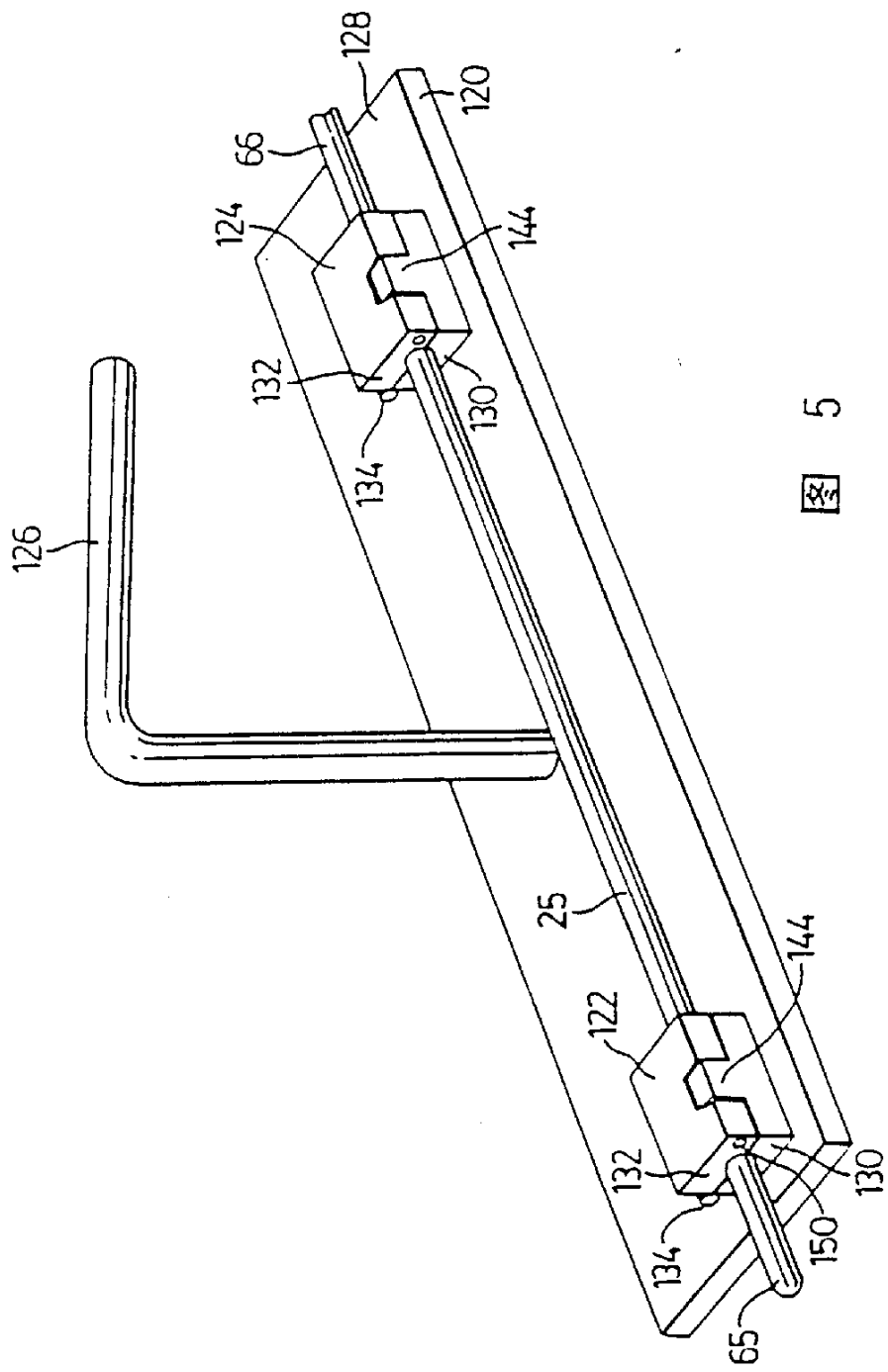
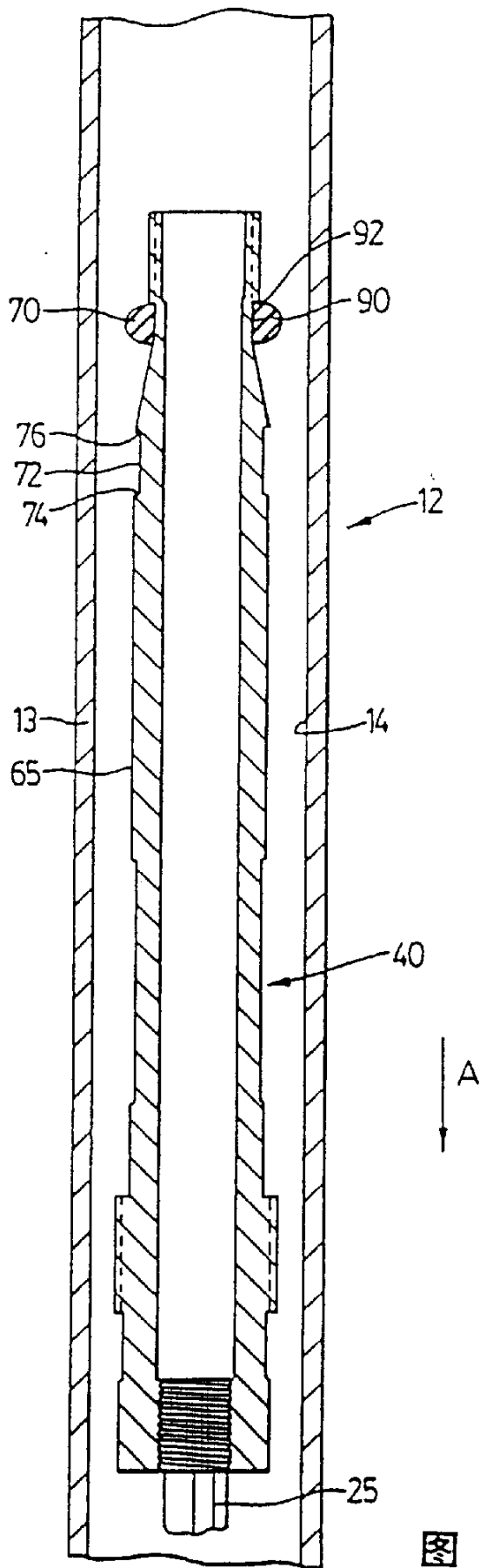


图 5

○



○

6

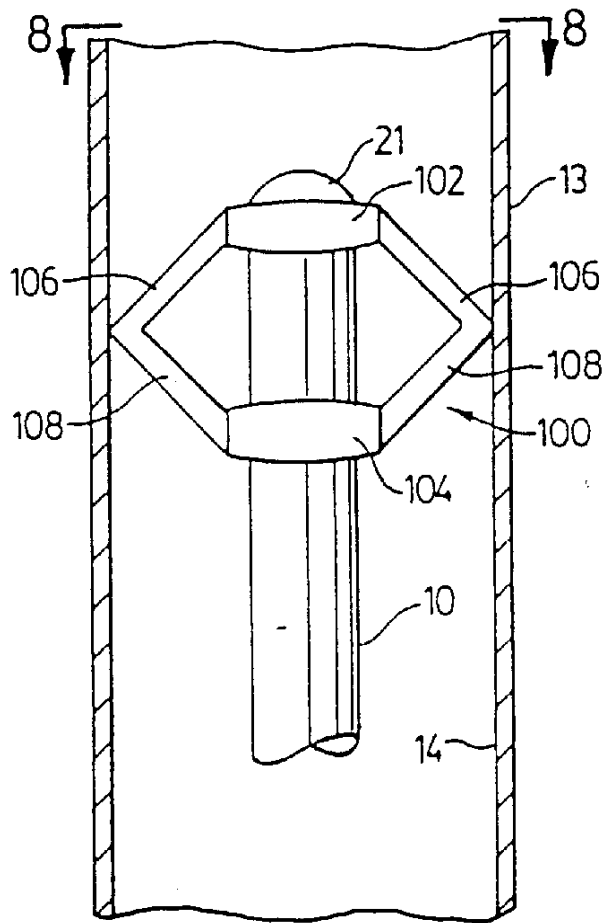


图 7

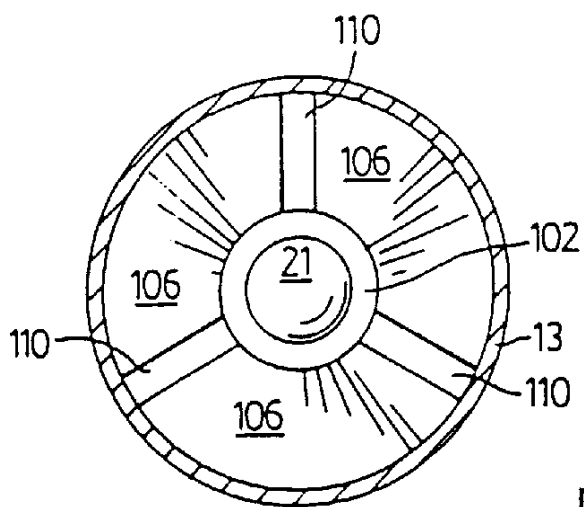


图 8

○

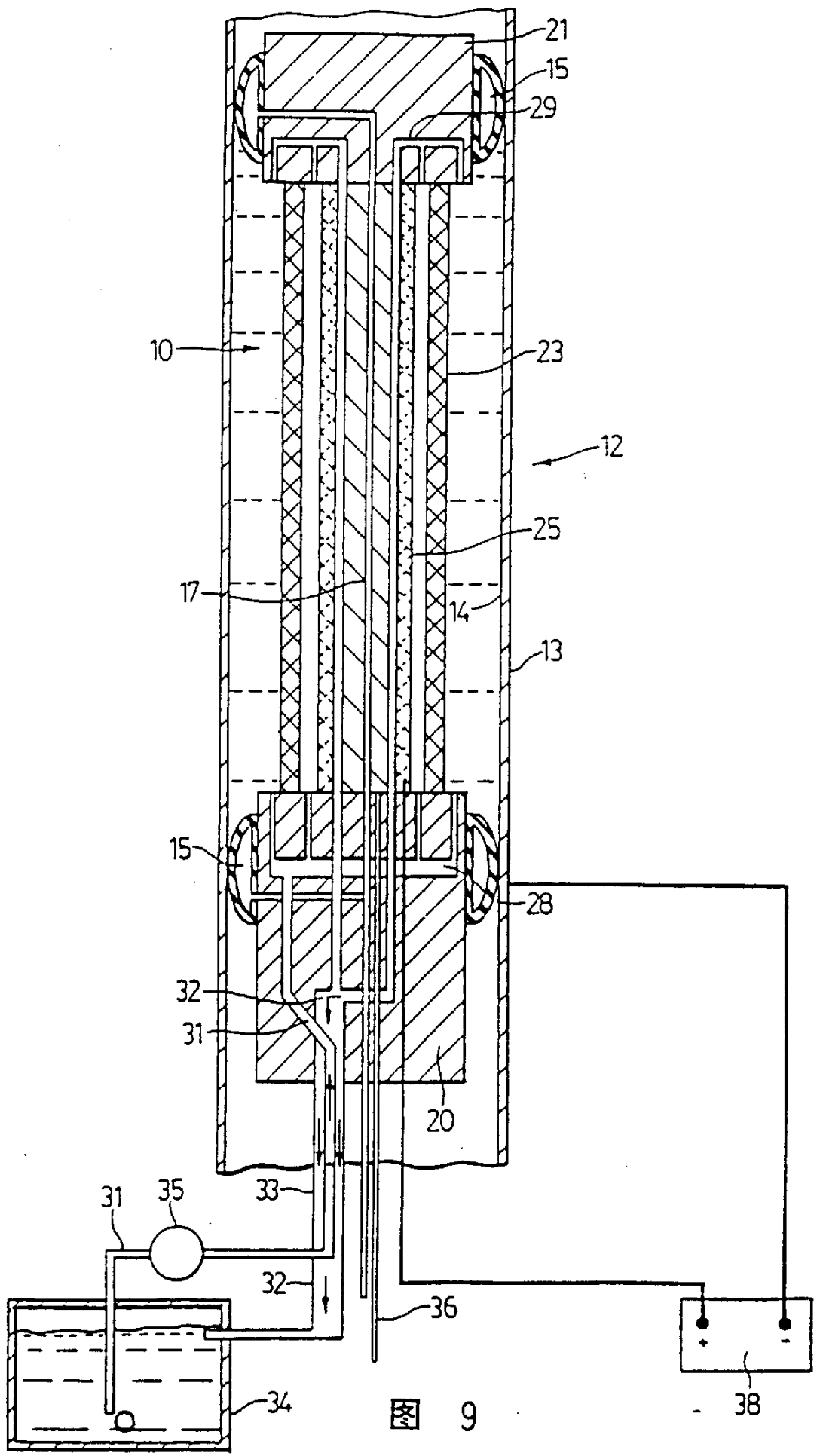


图 9

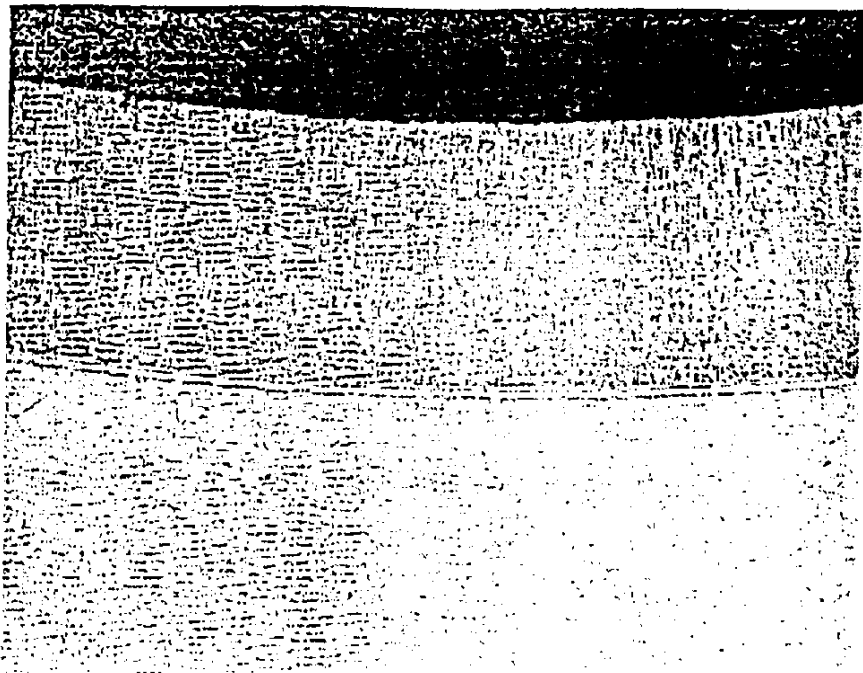


图 10



图 11