

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.014

连铸结晶器铜板电镀生产研究

吕春雷*, 芮灿, 滕威

(宝武装备智能科技有限公司, 上海 201900)

摘要: 结晶器铜板作为连铸设备的关键备件, 在使用过程中会出现热裂纹、磨损、腐蚀等问题, 因此结晶器铜板需通过表面处理以提高其耐高温、耐磨损、耐腐蚀性能。本文结合其主要失效形式总结论述了连铸结晶器铜板近几年的电镀技术生产实践, 主要包括电镀前处理技术、电镀非均匀性镍硼合金和电镀镍基陶瓷复合镀技术生产实践。电解刻蚀前处理技术能有效提高铜板表面粗糙度并进一步提高镀层与基体的结合强度, 镍硼合金生产实践表明通过控制合适的工艺能够制造出硬度梯度较大的镀层, 复合镀生产实践表明能够在铜板表面制造出镍基复合镀层, 但陶瓷颗粒的加入对电镀设备连续性有一定影响。

关键词: 连铸结晶器铜板; 电镀技术; 热裂纹; 耐磨损

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Studies on Production of Copper Plate Electroplating for Continuous Casting Mould

LV Chunlei*, RUI Can, TENG Wei

(Baowu Equipment Intelligent Technology Co. Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: As a key spare part of continuous casting equipment, the mold copper plate will appear hot crack, wear, corrosion and other problems in the use process, so the mold copper plate needs surface treatment to improve its high temperature resistance, wear resistance and corrosion resistance. In this paper, the production practices of electroplating technology for copper plate of continuous casting mould in recent years were summarized and discussed combined with the main failure modes, including electroplating pretreatment technology, electroplating non-uniform Ni-B alloy and electroplating nickel-based ceramic composite plating technology. Electrolytic etching pretreatment technology could effectively improve the surface roughness of copper plate and further improved the bonding strength between the coatings and substrates. The production practice of Ni-B alloy showed that the coating with larger hardness gradient could be produced by controlling the appropriate process. The production practice of composite plating showed that nickel-based composite coatings could be produced on the surface of copper plate, but the addition of ceramic particles had a certain impact on the continuity of electroplating equipment.

Keywords: copper plate of continuous casting mould; plating technology; hot crack; wear resistance

作为整个连铸生产的核心设备, 结晶器铜板质量的好坏直接影响到铸坯的质量和连铸机的作业

率。由于钢水直接通过结晶器表面冷却为铸坯, 所以要求结晶器铜板具有传热好、耐高温、耐磨损、耐

收稿日期: 2021-02-28

修回日期: 2021-05-23

作者简介: 吕春雷(1983—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向: 冶金机械备件修复, email: 7408348@163.com

腐蚀等特性^[1-2]。

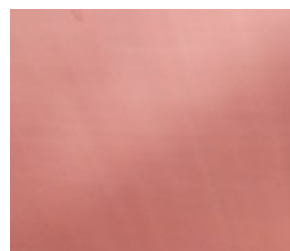
目前结晶器铜板多采用 Cr-Zr-Cu 铜板,在使用过程中会产生边缘磨损、宽面热裂纹、窄面收缩、磨损、腐蚀等问题^[3],不仅会导致铜板寿命低,而且钢水的直接冲刷容易将铜元素带入铸坯,使铸坯产生星型裂纹,导致铸坯质量缺陷。目前铜板的表面处理技术以电镀、热喷涂为主^[4-5],其中电镀镍基、钴基合金技术应用非常普遍^[6-7],而复合镀层等技术仍处于实验室阶段,并未见大规模应用^[8]。

1 结晶器铜板表面前处理技术

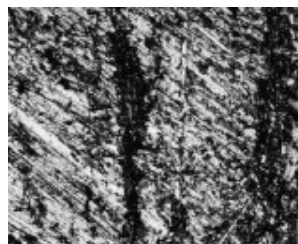
结晶器铜板在工作过程将承受严重的热疲劳,因此一般的碱洗→水洗→酸洗→水洗→活化工艺并不能满足镀层与基体之间的结合要求,根据 YBT4119《连铸结晶器铜板技术规范》的要求,镀层与基体的结合强度需不低于 240 MPa,否则将有镀层剥落的风险,故结晶器铜板表面需要进行毛化处理。

结晶器铜板毛化前处理技术主要分为喷砂和电解刻蚀两种。其中喷砂主要是利用物理手段增加铜板表面粗糙度,对于 G25 钢砂,其主要工艺参数为:压缩空气压力 0.3 MPa,枪距 600~800 mm,行走速度 80~100 mm·min⁻¹。电解刻蚀则主要是利用电化学的手段增加其表面粗糙度,溶液主要成分为无水碳酸钠和甘氨酸,阳极电流密度 15 A/dm²,刻蚀时间 10~12 min。喷砂工艺能够使铜板表面形成均匀一致的毛化形貌,但喷砂容易造成铜板表面嵌砂,故基本淘汰。目前结晶器铜板的前处理技术主要是电解刻蚀,通过 Surftest SJ-210 手持式粗糙度仪对表面粗糙度进行测量,电解刻蚀后铜板表面的粗糙度由 0.9 μm 增大至 1.8 μm。图 1(a)为电解刻蚀后的铜板宏观照片,可以看出铜板表面为均匀的亚光色泽。通过 Dino-Lite AM3111 手持式电子放大镜观察发现,刻蚀前铜板表面有明显的机械加工和抛光产生的纹路,如图 1(b)所示,而经刻蚀后纹路均已消失,如图 1(c)所示。

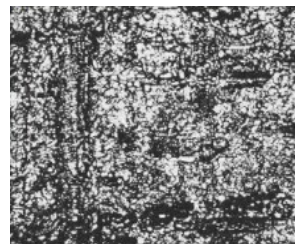
按照 GB/T 7314-2005 的测试标准进行剪切实验,结果表明断裂面均非镀层与基体的结合面,计算显示镀层与基体的结合强度为大于 257.1 MPa,测试示意图及实物图如图 2 所示,测试数据如表 1 所示。



(a) 宏观



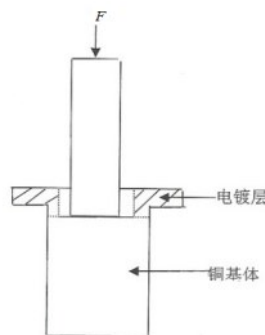
(b) 刻蚀前 200 ×



(c) 刻蚀后 200 ×

图 1 电解刻蚀后铜板形貌

Fig.1 Surface topography of copper plate after electrolytic etching



(a) 示意图



(b) 试样

图 2 结合力测试图

Fig.2 Diagrams of bond strength tests

2 结晶器铜板电镀非均一性 Ni-B 合金

结晶器铜板的主要失效形式为上端面的裂纹和下端面的磨损和腐蚀,目前电镀含钴合金难以同时兼顾抗裂纹和抗磨损性能,针对此种情况,从使用角度设计制备了非均一性 Ni-B 合金。采用瓦特镍电镀体系并添加一定的硼元素添加剂进行实验,其溶液组成及工艺条件见表 2 所示。

对于结晶器铜板用表面镀层的评判主要为硬度测试,该测试分为室温下测试以及 300 °C 热处理之

后的测试。通过合理加入硼添加剂的添加量和补充量,可以完全控制镀层的硬度变化,形成上端面硬度较低基本接近纯镍镀层,下端面硬度梯度增加的形式,该形式使结晶器上部镀层满足良好的抗冷热疲劳性能、低应力的需求,下部镀层满足良好的耐磨损性能的需求。经测试,该镀层硬度室温下可从

150 HV 增加至 600 HV,之后随着镀层厚度的增加,硬度逐渐下降至纯镍镀层硬度,经 300 °C 热处理后,镀层硬度略有下降,热处理前后硬度随镀层厚度的变化情况如图 3 所示。对镀层截面进行腐蚀后进行金相观察,发现镀层呈明显的层状结构,与硬度变化情况相吻合,如图 4 所示。

表 1 剪切试验结果

Tab.1 The results of shear tests

| 试样 | 镀层剪切面积 S_1/mm^2 | 镀层与基体结合面积 S_2/mm^2 | 最大压缩力/kN | 试样破坏形式 | 镀层剪切强度/MPa | 镀层与基体结合强度/MPa |
|----|--------------------------|-----------------------------|----------|--------|------------|---------------|
| 1 | 91.61 | 107.66 | 27.684 | 镀层截面切断 | 302.2 | >257.1 |
| 2 | 90.23 | 106.70 | 31.589 | 镀层截面切断 | 350.1 | >296.1 |
| 3 | 96.51 | 103.51 | 36.287 | 镀层截面切断 | 376.0 | >350.6 |

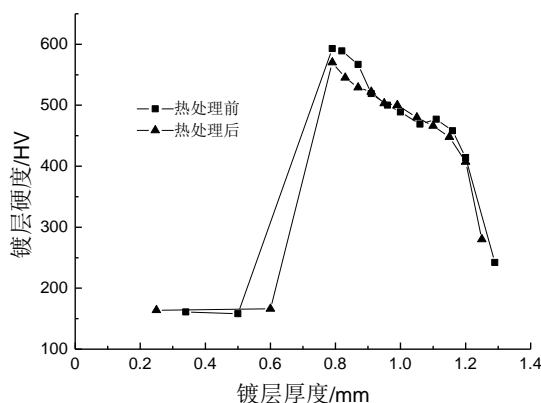


图 3 镀层厚度对硬度的影响

Fig.3 Effect of coating thickness on hardness

根据表 2 所述工艺条件,配制 5 kL 溶液,选取长度为 1.89 km,宽度为 0.9 km 的铜板进行实际生产,通过严格控制硼添加剂的添加量和电镀时间,分三段进行电镀:第一段进行纯镍电镀 18 h,之后添加硼元素添加剂进行第二段电镀 Ni-B 合金 40 h,之后继续第三段电镀 26 h。电镀结束后,铜板照片如图 5(a)所示。铜板表面经机械加工后,测量镀后和镀前厚度从而计算镀层厚度为 1.5 mm,经 120#砂带精抛光后,如图 5(b)所示,表面明显可以看出软硬交界面,该交界面横向位于铜板中部,完全符合上口软、下口硬的镀层设计。制造过程应严格控制硼添加剂的添加量,以免出现图 5(b)中所示的交界面偏离中央的情况。

采用 Ni-B 合金表面处理的铜板经上线使用发现,该镀层有较好的耐磨损和耐裂纹性能,在浇铸不

锈钢的连铸机上使用 7.5 万吨后,铜板下端面磨损量为 0.4 mm,在浇铸碳钢的连铸机上使用 15 万吨后,磨损量为 0.5 mm。

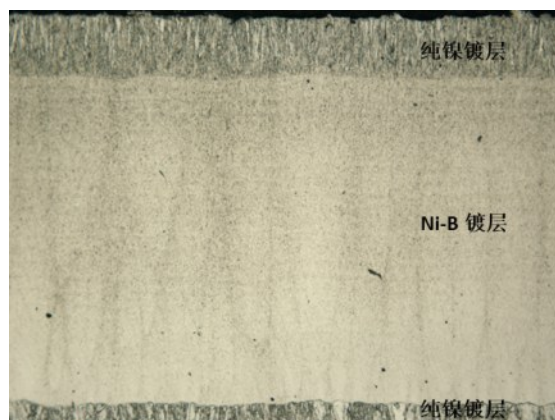


图 4 镀层截面腐蚀后金相照片 (200 ×)

Fig.4 Metallographic photograph after corrosion of coating section (200 ×)

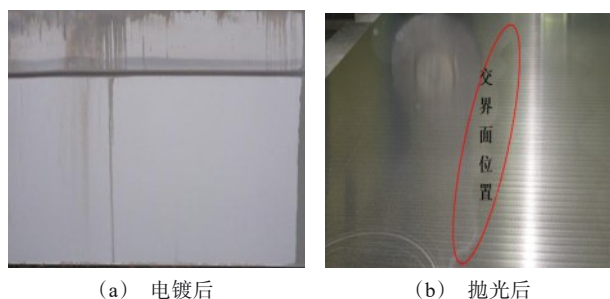


图 5 铜板电镀和抛光后的照片

Fig.5 Pictures of copper plate after electroplating and polishing

表 2 组成及工艺条件

Tab.2 Solution composition and process condition

| 项目 | 参数 |
|----------------------------|-----------|
| 硫酸镍/(g·L ⁻¹) | 220 ~ 410 |
| 氯化镍/(g·L ⁻¹) | 8 ~ 50 |
| 硼酸/(g·L ⁻¹) | 25 ~ 45 |
| 三甲胺硼烷/(g·L ⁻¹) | 0.5~1.0 |
| 温度/°C | 45~55 |
| 电流密度/(A·dm ⁻²) | 1.0~1.5 |

3 结晶器铜板电镀镍基陶瓷复合镀技术

电镀过程通过向电镀液中添加如氧化铝、碳化硅、氧化锆等不溶性的固体硬质相陶瓷颗粒,使之与主体金属共沉积在基材上得到的镀层为复合镀层。与传统镀层相比,陶瓷颗粒的弥散强化作用、自润滑特性等都为结晶器铜板表面处理技术提供了理论应用前景^[9]。

笔者开展了结晶器铜板电镀镍基陶瓷复合镀技术生产实践^[10]。用氨基磺酸镍体系,并添加一定量的经过镀液润湿的氧化铝浆料进行实验,溶液组成及工艺条件见表 3 所示。

表 3 组成及工艺条件

Tab.3 Solution composition and process condition

| 项目 | 参数 |
|----------------------------|---------|
| 氨基磺酸镍/(g·L ⁻¹) | 450~500 |
| 氯化镍/(g·L ⁻¹) | 8~50 |
| 硼酸/(g·L ⁻¹) | 25~45 |
| 纳米氧化铝/(g·L ⁻¹) | 5~10 |
| 温度/°C | 45~55 |
| 电流密度/(A·dm ⁻²) | 5~8 |

实际生产过程中,铜板水平放置于镀槽内,阳极钛框置于铜板上方,并与铜板保持 300 mm 的距离,电镀初期先进行 3 h 的纯镍电镀,然后加入经润湿的氧化铝浆料,经过 36 h 的电镀后,所制造的短边铜板镀层呈银白色光泽,无明显的缺陷。对生产过程附带的试样进行金相分析发现,镀层截面为两层结构:第一层为镀镍层,第二层为含有氧化铝颗粒的复合镀层,如图 6 所示。采用 SEM(图 7)分析后发现复合镀层中含有明显的氧化铝颗粒,且颗粒在镀层中均匀分布,无团聚现象,而且氧化铝颗粒牢固地嵌入镀层中,这些特征能保证复合镀层有较高的硬度和较好的耐磨性。

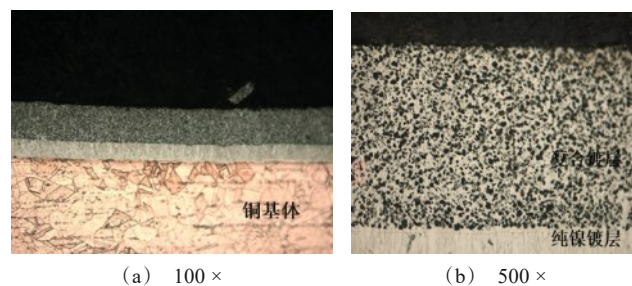


图 6 镀层截面金相照片

Fig.6 Metallographic photograph of plating section

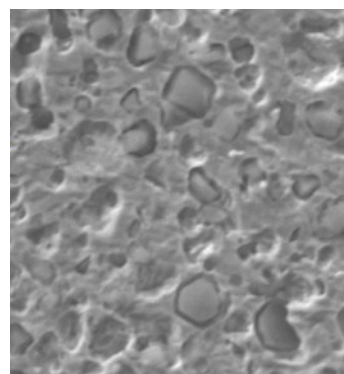


图 7 复合镀层 SEM 照片

Fig.7 SEM photo of the composite coating

对镀层硬度进行分析发现,含有氧化铝颗粒的第二层镀层硬度由于氧化铝颗粒的弥散强化作用,达到 295 HV,明显高于第一层纯镍镀层 157 HV 的硬度值,如图 8 所示。一般纯镍镀层的短边铜板的使用寿命约为 3~4 万吨,但采用电镀镍基陶瓷复合镀技术制备的铜板经在线使用发现,其使用寿命可达 6 万吨,是纯镍镀层的 2 倍左右。

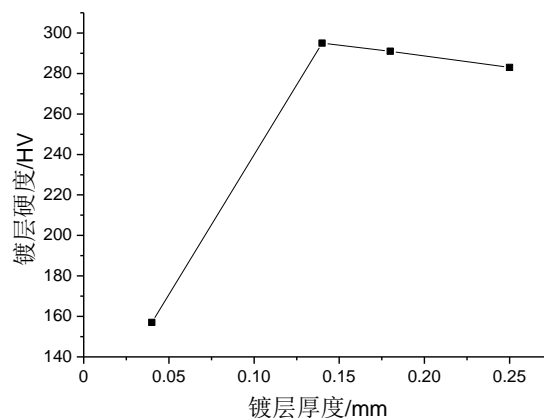


图 8 镀层厚度对硬度的影响

Fig.8 Effect of coating thickness on hardness

4 结论

(1)通过电解刻蚀可有效提高结晶器铜板表面的粗糙度,增加镀层与基体的结合强度。

(2)在瓦特镍体系中添加三甲胺硼烷,可形成镍硼合金,控制添加量和添加时间,可在结晶器铜板表面形成硬度梯度较大的镀层,铜板表面采用非均一性梯度合金镀层后,上端面能有效防止裂纹的产生和降低镀层剥落的风险,下端面能有效增加耐磨性能,使得铜板使用寿命得到延长。

(3)通过向氨基磺酸镀镍体系中添加陶瓷颗粒浆料,并使铜板水平电镀,可以在连铸结晶器铜板上成功制备含有陶瓷颗粒的复合镀层,且陶瓷颗粒分布均匀、无团聚现象,陶瓷颗粒的复合能明显提高镀层硬度,进而提高其耐磨性,延长铜板使用寿命。

参考文献

- [1] 吕春雷,夏鹏,高茜,等.连铸结晶器铜板表面镀层失效分析[J].复旦学报(自然科学版),2016,(2):205-210.
Lv C L, Xia P, Gao Q, et al. Failure analysis of the coating on continuous casting mold [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2016, (2): 205-210 (in Chinese).
- [2] 侯峰岩,吕春雷.连铸结晶器铜板表面处理关键技术的研究与应用[J].表面技术,2012,(4):63-65.
Hou F Y, Lv C L Research and application of key technologies of continuous casting mould surface treatment [J]. Surface Technology, 2012, (4): 63-65 (in Chinese).
- [3] 侯峰岩,任乔华,高锦岩.连铸关键设备再制造技术及应用[J].中国表面工程,2012,(4):31-35.
Hou F Y, Ren Q H, Gao J Y. Remanufacturing technology in continuous casting core equipment and its application [J]. China Surface Engineering, 2012, (4): 31-35 (in Chinese).
- [4] 刘健健,朱诚意,李光强.连铸结晶器铜板表面涂镀层应用研究进展[J].材料导报,2019,(17):2831-2838.
Liu J J, Zhu C Y, Li G Q. Application research progress of coatings on copper plate in continuous casting mould [J]. Materials Reports, 2019, (17): 2831-2838 (in Chinese).
- [5] 赵涛,张庆莹,徐立,等.结晶器用铜板强化技术的研究进展[J].工业加热,2014,(3):26-29.
Zhao T, Zhang Q Y, Xu L, et al. Research progress on strengthen technology of the mould copper plate [J]. Industrial Heating, 2014, (3): 26-29 (in Chinese).
- [6] 耿哲,刘阳,张宏杰,等.结晶器铜板Ni-Co电镀层的耐磨性[J].中国表面工程,2013,(6):93-99.
Geng Z, Liu Y, Zhang H J, et al. Wear resistance of Ni-Co electrodeposited coatings on copperplate of crystallizer [J]. China Surface Engineering, 2013, (6): 93-99 (in Chinese).
- [7] 侯峰岩,路庆华,谭兴海,等.Co-Ni合金镀层组织结构及性能研究[J].材料热处理学报,2007,(1):123-126.
Hou F Y, Lu Q H, Tan X H, et al. Study on structure and properties of electrodeposited Co-Ni alloy deposits [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, (1): 123-126 (in Chinese).
- [8] 白林,陈登福,刘鹏,等.结晶器铜板表面耐磨纳米复合镀层的制备及性能[J].表面技术,2017,(7):7-12.
Bai L, Chen D F, Liu P, et al. Preparation of wear resistant nano composite coating on surface of copper crystallizer [J]. Surface Technology, 2017, (7): 7-12 (in Chinese).
- [9] 郭鹤桐,张三元.复合电镀技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [10] 吕春雷,侯峰岩,黄丽.结晶器铜板表面复合镀层的制备方法[P].中国专利:201110285172.4,2011-09-23.