

· 工艺材料进展 ·

连铸结晶器铜板及镀层的应用进展

高泽平

(湖南工业大学材料与冶金工程系, 株洲 412000)

摘要 在正常冷却条件下, 结晶器内壁工作温度为 250 ~ 350 °C, 结晶器铜板应具有良好的导热性和抗变形能力, 有较高的高温强度、表面精度和耐磨性。Ag-Cu 和 Cr-Zr-Cu 板使用寿命优于脱氧铜和紫铜。结晶器铜板镀层的作用是: 避免结晶器铜板产生星状裂纹; 防止铜渗入铸坯; 提高润滑性和耐磨性。目前主要采用 Ni + Cr 和 Ni - Co 镀层及其他开发的新合金镀层。文中分析了铜板及镀层的特点和应用情况。

关键词 连铸结晶器 铜板 镀层

Application Progress of Concasting Mould Copper Plate and Coat Material

Gao Zeping

(Department of Material and Metallurgy Engineering, Hunan University of Teechnology, Zhuzhou 412000)

Abstract The service temprature of inner wall of mould at normal conditions is 250 ~ 350 °C, the mould copperplate should has better thermal conductivity and resistance to deformation, higher high temperature strength, surface precision and wear resistance. The service life of Ag-Cu and Cr-Zr-Cu is longer than that of deoxidizing copper and pure copper. The effect of plate coating layer of mould is to avoid copper plate forming star-shaped crack, prevent copper permeating cast billet and increase lubrication and wear resistance of mould. At present main adopted plate coat materials are Ni + Cr, Ni - Co and developed new alloy coating materials. The characteristics and application status are analyzed in this paper.

Material Index Concasting Mould, Copper Plate, Coating

随着高效连铸技术的不断发展, 铜质结晶器基材无法达到其使用要求^[1]; 并且铜对大多数钢种而言是一种有害元素, 受钢水冲刷进入铸坯中的铜会使铸坯表面产生星形裂纹, 从而导致质量缺陷。近年来, 结晶器铜板母材由纯铜板逐渐发展到强化铜合金板, 铜板工作面由裸铜板逐渐发展到铜板合金镀层, 从而改善了结晶器表面性能, 达到提高连铸坯质量、延长结晶器寿命和降低生产成本的目的。

1 影响结晶器铜板寿命的因素

结晶器在使用过程中主要存在边缘磨损、宽面热裂纹、窄面收缩、腐蚀等问题, 结晶器的表面是影响其性能的关键。在高温钢水与冷却水的共同作用下, 结晶器铜板承受着高温氧化, 冷热疲劳而产生的热裂纹, 温度梯度过大而产生的变形, 冷却水与保护渣成分的化学腐蚀, 高温蒸汽引起的汽蚀, 引锭、拉坯、振动产生的摩擦与磨损, 以及调锥度、在线调宽带来的划伤等^[2]。因此, 对结晶器铜板性能的基本要求是: (1) 良好的导热性和抗变形能力; (2) 较高的高温强度和表面精度; (3) 比较高的硬度和耐磨性; (4) 较长的工作寿命; (5) 较低的吨钢成本。

2 结晶器铜板母材的选择

连铸结晶器最初采用紫铜板或脱氧铜板, 虽然其导热性好, 但强度和硬度低, 耐磨性差, 高温下强度更低。现在的结晶器普遍采用 Ag-Cu、Cr-Zr-Cu、Cr-Zr-As-Cu、Mg-Zr-Cu、Cr-Zr-Mg-Cu 等铜合金板制作。目前国内以 Ag-Cu 与 Cr-Zr-Cu 合金较为常用(表 1)^[3]。

采用 Ag-Cu 合金的目的, 主要是提高铜板再结晶温度。当含银量为 0.08% ~ 0.10% 时, 再结晶温度为 318 ~ 326 °C, 比普通冷轧铜板的再结晶温度高出约 50 °C。但 Ag-Cu 板 300 °C 以上就出现硬度下降的情况。

表 1 结晶器铜板母材理化性能

Table 1 Physical and chemical properties of mould copper plate base materials

材质	化学成分/ %	热膨胀 系数/ (10 ⁻⁶ · °C ⁻¹)	机械性能			
			σ_s / MPa	σ_b / MPa	δ / %	硬度 (HB)
Ag-Cu	Cu > 99.5	16.5	245	290	≥ 15	≥ 70
	Ag = 0.07 ~ 0.10					
Cr-Zr-Cu	Cu > 98	17.4 ~ 17.8	280	300	10 ~ 20	≥ 100
	Cr = 0.50 ~ 1.50 Zr = 0.08 ~ 0.30					

Cr-Zr-Cu 板基体强度和硬度较高,再结晶温度为 480 ~ 500 °C,有效避免了铜板因再结晶引起的机械性能的下降和铜板变形。Cr-Zr-Cu 在熔炼过程加入的 Zr、Cr 元素,在纯铜的 α 基体中沉淀(析出)均匀、细小、分散的第二相金属化合物(如 $ZrCu_3$ 、 $Cu_2Zr + Cr$),颗粒分散在基体中成为位错和晶界移动的障碍,即沉淀强化;同时 Cr-Zr-Cu 板经过锻、轧工序后产生的剧烈塑性变形和晶粒细化,使金属晶体的抗变形能力进一步提高。

由表 2 可见^[4],脱氧铜作为结晶器材质寿命最短,其次为紫铜,Ag-Cu 和 Cr-Zr-Cu 寿命相对长些。

表 2 国内部分钢铁企业结晶器的使用状况

Table 2 Application conditions of mould for some of home iron and steel companies

厂家	寿命/ 炉次	材质	型式	拉速/ ($m \cdot min^{-1}$)	端面尺寸/ ($mm \times mm$)
武钢	600	Ag-Cu	宽压窄嵌合	0.9 ~ 1.2	210 × 1 500
宝钢	250	Cr-Zr-Cu	直型组合	1.3 ~ 1.5	900 × 1 900
首钢	140	紫铜镀 Cr	管式	2.4 ~ 2.8	125 × 125
鞍钢	28	脱氧铜	管式	1.8	136 × 136
马钢	70	紫铜	管式	3.0	90 × 90

在正常冷却条件下,结晶器内壁工作温度为 250 ~ 350 °C,若有水垢影响会使内壁温度达 400 °C 以上,因此要求结晶器在 250 ~ 400 °C 范围内兼备高强度、高导热性和较高的再结晶温度。磷脱氧铜、Ag-Cu、Cr-Zr-Cu 的热导率和再结晶温度较高,但前二者高温强度较低,因此,对于工作温度较高的结晶器,在经济条件许可的情况下其材质优先选用 Cr-

Zr-Cu。

Cu-Ni-Co 的抗变形和导热性能都优于 Ag-Cu、Cr-Zr-Cu 两种铜材,是结晶器铜板的理想材质^[5]。在实际使用中结合铜板的性能及成本等综合因素,宜首选 Cr-Zr-Cu。

对于高拉速连铸机,宜采用合适的表面处理技术(如电镀、热喷涂等)。镀层与基体合金结合强度的高低直接影响结晶器的使用寿命,拉速越高,要求结合强度越高,而结合性能的好坏又取决于镀层与基体合金线膨胀系数差异的程度。因此,高拉速的连铸机结晶器应尽量选择线膨胀系数与基体合金差异小,且强度、硬度较好的镀层。

结晶器的窄面铜板不仅在液面附近有热裂和剥离现象,同时由于热膨胀受宽面夹紧力的制约,使窄面铜板受压应力的影响而出现蠕动变形,在其下部由于调锥度,磨损更严重。因此,一般窄面铜板寿命比宽面短,应选用较优的材质。

3 铜板镀层的选择与设计

3.1 镀层材质的选择

结晶器铜板镀层的作用是:(1)避免结晶器铜板产生星状裂纹;(2)防止铜渗入到铸坯中,使铸坯表面铜含量增加;(3)防止不锈钢、高碳钢、高合金钢的裂纹敏感性;(4)提高铸坯质量,增强润滑性,避免粘钢;(5)提高铜板表面硬度及耐磨性。

生产中应用的几种镀层的特点及其使用情况见表 3。几种镀层使用后浇铸钢的次数大致为^[6]:传

表 3 几种结晶器镀层的特点及使用情况

Table 3 Characteristics of some mould plate coat materials and application condition

镀层种类	特 点	使用情况
单镀 Cr、Ni	镀铬层硬度较高,化学稳定性好,缺点为:安全厚度受限制,镀层无论厚薄都有裂纹存在;随温度升高硬度迅速降低,与铜结合时,其线膨胀系数、导热率相差太大,镀层容易在高温状态起皮剥落 ^[7] 。因此,镀铬层影响结晶器寿命,其使用受到一定的限制。 镀镍层化学稳定性较好,封闭能力很强,且能镀至 3 ~ 8 mm,但其硬度(200 HV 左右)经不起连铸钢坯的磨损,因此镀层寿命不高;采用镀厚镍的结晶器,使用寿命相对延长。	各大钢铁企业均不再采用带硬 Cr 层的连铸结晶器。电镀 Ni 工艺很快取代了电镀 Cr 工艺。
Ni-Cr	在铜板表面先镀 1 ~ 4 mm 的镍,经加工后再镀铬。镍起中间过渡作用,可提高铬层与基体的结合强度,而外表面硬铬提高其耐磨性。虽镀层性能,如硬度和耐磨性可以达到要求,网状裂纹可以消除,结晶器寿命得到延长,但双镀层工艺相对复杂,由于铬与镍的热膨胀系数相差近 2 倍,使得铬层与镍层间的结合强度仍较低 ^[8] 。 热喷涂 Ni-Cr 层具有高硬度(600 HV)、高温耐腐蚀性和抗高温氧化性,能显著提高结晶器使用寿命 ^[9] 。但热喷涂工艺在操作上比较复杂。	目前大多数铜结晶器采用内层镀 Ni、外层镀 Cr 的双镀层。如宝钢等。
Ni-Fe	国内开发的 Ni-Fe 合金镀层熔点一般为 1 400 °C,耐高温能力强,抗热冲击性能好。由于铁的加入导致其硬度(500 HV)高于镀镍层,耐磨性为镀镍层的 2 倍,结晶器寿命比单一镀镍层的延长 2 倍 ^[10] 。但 Ni-Fe 镀层抗电位腐蚀和抗热交变性能很差,并且 Ni-Fe 合金镀液不易控制,控制不好,成品率会降低。	在中、低速连铸中得到广泛应用。国内大型钢铁企业用电镀镍及其合金层逐步取代之。
Ni-Co	Ni-Co 合金镀层受热后表层陶瓷化,润滑性好,可避免粘钢现象;软化温度高,在较高温度下能形成稳定的高硬度耐磨表面;摩擦系数较低,铜板镀层不易产生热裂纹;与母材的结合力强,适用于铜板表面温度较高和缓冷却型结晶器铜板 ^[11] ,可使结晶器的使用寿命提高到 2 000 炉次以上 ^[12] 。	目前已在美国、澳大利亚、加拿大等国广泛应用。

统 Cr 镀层 100 ~ 150 次,同等厚度 Ni 镀层 300 次,分步的 Ni 镀层 500 次,梯度的 Ni、Ni-Fe 镀层 800 次,Ni-Co 镀层 2 000 次。从电镀液的稳定性和镀层性能方面考虑,在没有性能更优越的镀层前,Ni-Co 合金层是结晶器上首选的镀层。

近年来国内外开发的新合金镀层,主要有^[13-20]: Ni-P、Ni-W-Fe、Ni-W-P、Ni-Co-W、Ni-Fe-W-Co、RE-Ni-W-P-SiC、陶瓷涂层、纳米复合镀层等。新合金镀层结合力强、硬度高、耐磨、抗氧化性能好,显著提高了高速连铸结晶器使用寿命和铸坯表面质量。

国内结晶器铜板表面处理大多局限于使用 Cr、Ni、Ni-Fe、Ni-Cr 镀层,其中电镀 Cr、Ni-Cr 层不可避免的缺陷限制了其应用。Ni-Fe 层也因为其缺点正在逐步被 Ni、Ni-Co 层取代。电镀 Ni 层是目前工艺较成熟、应用较多的镀层。国内 Ni-Co 层的研究已经取得了一定成果并有着良好的应用前景。电镀 Ni-W-P 层无论在镀层性能、操作工艺和生产成本上都具有优势,是最具有发展前景的镀层^[21]。

3.2 镀层设计

因结晶器弯月面区域热流密度最大,结晶器弯月面及上部区域与坯壳接触最好,且镀层的传热系数比母材小,所以镀层不宜太厚,以防止坯壳粘发生漏钢事故。结晶器下部主要受坯壳收缩产生的气隙及钢水静压力的交替作用,使铸坯与结晶器铜板产生不均匀接触,使下部热流密度大为减小;其次结

晶器下口处坯壳较厚且硬,造成下口铜板镀层磨损、剥落比上口严重,因此下口镀层厚一些,一方面可减缓传热,促进坯壳与结晶器的均匀接触,另一方面提高下口的耐磨性,保护铜板。为此,可对结晶器铜板母材表面合金镀层进行梯形设计。根据板坯结晶器窄面铜板磨损程度大于宽面铜板的情况,对于窄面铜板镀层厚度可取上限尺寸,以保证与宽面铜板寿命同步;窄面铜板镀层也应选用较优的材质(如 Ni-Co)。

结晶器镀层类型有:单镀层(单镀 Cr、Ni 或 Ni 系合金),复合镀层(Ni-Cr、Ni-Ni 系合金-Cr)。铜板表面一般选择镀 Ni 或 Ni 系合金,主要是考虑 Cu、Ni 的热膨胀系数(分别为 $1.65 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、 $1.67 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)比较接近。外层镀 Cr,目的在于提高铜板内表面的光洁度和表面的耐磨能力。使用复合镀层可显著提高铜板的寿命^[22]。

4 结论

(1)应根据不同的铸机、不同的浇铸速度,使用不同材质及镀层的结晶器。目前铜板母材主要有脱氧铜、紫铜、Ag-Cu、Cr-Zr-Cu 合金等。就性能及成本等综合考虑,高速铸机宜首选 Cr-Zr-Cu 材质。

(2)镀层主要有 Ni、Ni-Fe、Ni-Cr、Ni-Co 层等。电镀 Ni 层工艺较成熟,应用较多。Ni-Co 层性能优良,有着良好的应用前景。为满足高速连铸结晶器发展的需要,应加强新型复合镀层与电镀方法的研究,尽快实用化。

参考文献

- 朱诚意,倪红卫.连铸结晶器材料研究进展.连铸,2001(6):20
- 王安元.国内外板坯结晶器镀层情况简介.材料保护,2001,34(1):37
- 刘升.板坯结晶器铜板材质及镀层的优化与应用.铸造设备研究,2004(4):28
- 王强,梁淑华,范志康.连续铸钢机结晶器材质的现状和发展趋势.特种铸造及有色合金,2001(2):25
- 王建春,杨海龙,尤善晓,等.板坯连铸机结晶器国产化改造.冶金设备,2006(1):56
- 松尾正昭,阿尾阳司,高田正人,等.连续铸造用铸型的表面处理技术および冷却構造の改善.CAMP-ISIJ,2003(16):221
- 杨明铨,张铁军.连铸机结晶器铜板电镀镍-钴(Ni-Co)合金工艺.鞍钢技术,2003(1):18
- Chen Shenqi, Zhou Yanchun, Li Yiyi. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Ni-Ti and Ni-Cr Powder by Mechanical Alloying. J. Mater. Sci. Technol, 1997(13):86
- 隆国.提高板坯连铸机结晶器的使用寿命.材料与工艺,1999(1):21
- 兰英斌,于金库.提高连铸结晶器耐磨耗性能的 Ni-Fe 合金单层电镀技术的研究.物理测试,1999(4):1
- 苏顺德.电镀 Ni-Co 合金工艺连铸工字形异型坯结晶器铜板工作面.连铸,2004(4):19
- 方克明,张宏杰,陈增琪,等.连铸机结晶器铜板用 Ni-Co 合金镀层的探讨.连铸,2002(3):14
- 袁庆龙,侯文义.连铸机结晶器电刷镀 Ni-P 合金强化机理研究.太原理工大学学报,2001,32(2):162
- 朱诚意,姚华新,倪红卫.钨酸钠加入量对铜基镍-钨-磷合金镀层性能的影响.电镀与涂饰,2003,22(2):1
- Matsuyama Tetsuya, Ota Takuo. Continuous Casting Mold for Steel and its Manufacturing Method. JAPAN, 2000-218346, 08-08-2000
- 王建丽,李光强,朱诚意.柠檬酸含量对电镀 RE-Ni-W-P-SiC 复合镀层性能的影响.腐蚀与防护,2006,27(8):408
- 伊崎健太,三国正人,高田重信ら.スラブ连铸机における铸型长寿化.材料とプロセス,1999,12(1):162
- 久保田昭,高田正人,掘胜广.采用 Ni-Cr 合金热喷涂延长连铸结晶器寿命.连铸,2001(4):13
- Xu Lina, Zhou Kaichang, Xu Hongfei, et al. Copper Thin Coating Deposition on Natural Pollen Particles. Applied Surface Science, 2001, 183(2):58
- Maria Lekka, Niki Kouloumbi, Mauro Gajo, et al. Corrosion and Wear Resistant Electrodeposited Composite Coatings. Electrochimica Acta, 2005, 50(23):4551
- 朱诚意,李光强,张峰,等.连铸结晶器表面镀层技术研究进展.材料保护,2005,38(5):43
- 张树存.板坯连铸机结晶器铜板材质及镀层对其寿命的影响.燕山大学学报,2005,29(5):438

高泽平(1965-),男,副教授,1989年东北大学毕业,从事现代炼钢工艺研究。

收稿日期:2007-01-15