

Изобретение относится к непрерывному литью металлов. Более точно, оно касается кондиционирования наружной поверхности элементов, изготовленных из меди или медного сплава, изложниц, в которых инициируют отвердевание металлов, таких как сталь.

Непрерывное литье металлов, таких как сталь, осуществляют в изложницах без дна, стенки которых энергично охлаждают за счет внутренней циркуляции охлаждающей жидкости, такой как вода. Жидкий металл контактирует с внешними поверхностями этих стенок, и там начинается его отвердевание. Чтобы они могли в короткое время отвести от металла достаточное количество тепла, эти стенки должны быть изготовлены из материала, обладающего высокой теплопроводностью. Обычно для этого выбирают медь или один из ее сплавов, содержащих, например, хром и цирконий.

Поверхности этих стенок, которые предназначены для контактирования с жидким металлом, покрыты слоем никеля, первоначально толщина, которого может достигать, обычно, 1 - 2мм. Его роль разнообразна. С одной стороны, он позволяет подогнать коэффициент теплопередачи стенок до оптимальной величины (более низкой, чем, если бы металл находился в непосредственном контакте с медью), чтобы отвердевание металла осуществлялось в хороших условиях с точки зрения металлургии? слишком быстрое отвердевание вызывает появление дефектов на поверхности материала. Эта подгонка осуществляется за счет игры на толщине и структуре слоя никеля. С другой стороны, он представляет собой для меди защитный слой, который позволяет ей избежать слишком жесткого термического и механического воздействия. Этот слой никеля изнашивается по мере использования изложницы. Следовательно, он должен периодически восстанавливаться, путем полного удаления существующей толщины и последующего нанесения нового слоя, но такое восстановление стоит, очевидно, значительно меньше, чем полная замена изношенных медных стенок.

Нанесение этого слоя никеля на стенки изложницы является, следовательно, основным этапом в подготовке литейной машины, и важно одновременно оптимизировать стоимость, эксплуатационные характеристики и адгезионные свойства. Это особенно важно для машин, предназначенных для литья металлургических материалов в форме лент толщиной несколько миллиметров, которые не нуждаются в последующей горячей прокатке. Эти машины, разработка которых актуальна в настоящее время, имеют в своем составе изложницу, образованную двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях вокруг их горизонтально расположенных осей, и двумя боковыми пластинами из огнеупорного материала, прилегающими к торцам валков. Эти валки имеют диаметр, который может достигать 1500мм, и ширину, которая на действующих экспериментальных установках находится в окрестности 600 - 800мм.

Но со временем, чтобы удовлетворять требованиям производительности промышленной установки, эта ширина должна достичь 1300 - 1500мм. Эти валки из стальной сердцевины, вокруг которой закреплена обечайка из меди или медного сплава, охлаждаемая за счет циркуляции воды между сердцевинной и обечайкой, или более обычно, за счет циркуляции воды внутри обечайки. Именно наружная поверхность этой обечайки и должна быть покрыта никелем, и легко представить, что из-за формы и размеров этой обечайки ее кондиционирование будет более сложным, чем кондиционирование классических изложниц для непрерывного литья, которые изготовлены путем соединения плоских пластин, или трубчатых элементов, и которые имеют меньшие размеры.

Оптимизация способа нанесения никеля является тем более важной в случае обечаек для валков для литья, так как:

- из-за отсутствия последующей горячей прокатки дефекты поверхности ленты, которые могут появиться в результате посредственного качества никелевого покрытия, создают угрозу того, что они впоследствии окажутся неисправимыми для качества конечного продукта;

- количества никеля, наносимого на обечайки перед их использованием, и удаляемого в начале операции регенерации слоя, относительно велики, должны манипулировать со значительными объемами химических продуктов, которые необходимо оптимизировать, чтобы минимизировать стоимость операции; возникает также проблема количества и токсичности нерезциркулируемых жидких и твердых побочных продуктов, образующихся на различных стадиях обработки.

Операция полного удаления никеля с обечайки, которая должна предшествовать восстановлению слоя никеля, также очень важна. С одной стороны, ее удачное завершение обуславливает, в значительной мере, качество слоя никеля, который должен быть впоследствии нанесен, особенно, его сцепление с обечайкой. С другой стороны, эта операция удаления никеля должна быть осуществлена без очень значительного расхода меди обечайки, которая является чрезвычайно дорогим изделием и время использования которой должно быть, насколько возможно, продлено. Это последнее требование, особенно, практически исключает применение чисто механического способа удаления никеля, так как его точность недостаточна для того, чтобы одновременно гарантировать полное удаление никеля и сохранение меди на всей поверхности обечайки.

Другие способы литья имеют целью литье еще более тонких металлических лент, путем нанесения жидкого металла на поверхность единственного вращающегося вала, который также может состоять из стальной сердцевины и охлаждаемой медной обечайки. Проблемы кондиционирования поверхности обечайки, которые сейчас будут описаны, легко могут быть перенесены и на них.

Целью изобретения является предложить экономичный метод с низким уровнем загрязнения окружающей среды, обеспечивающий оптимальное качество кондиционирования стенок изложницы для непрерывного литья металлов, изготовленных из меди или медного сплава, путем нанесения слоя никеля, и включающий также периодическую стадию регенерации этого слоя. Этот метод должен быть особенно приспособлен для случая кондиционирования обечаек валков машин для литья между валками или на

единственный валок.

С этой целью предметом изобретения является способ кондиционирования наружной поверхности элемента изложницы для непрерывного литья металлов, изготовленного из меди или медного сплава, который содержит стадию никелирования и стадию удаления никеля с вышеупомянутой поверхности, отличающийся тем, что:

- осуществляют подготовку вышеупомянутой поверхности, включающую, последовательно, операцию обезжиривания вышеупомянутой обнаженной поверхности, операцию декапирования вышеупомянутой обнаженной поверхности в кислой окислительной среде и операцию полировки вышеупомянутой обнаженной поверхности;

- затем осуществляют операцию никелирования вышеупомянутой обнаженной поверхности, путем электролитического осаждения, помещая вышеупомянутый элемент в качестве катода в электролит, представляющий собой водный раствор сульфамата никеля, содержащий от 60 до 100г/л никеля;

- затем, после использования вышеупомянутого элемента, осуществляют операцию частичного или полного электролитического удаления никеля с вышеупомянутой поверхности, помещая вышеупомянутый элемент в качестве анода в электролит, представляющий собой водный раствор сульфамата никеля, содержащий от 60 до 100г/л никеля и от 20 до 80г/л сульфаминовой кислоты, значение pH которого меньше или равно 2;

- затем осуществляют новое никелирование вышеупомянутой поверхности, в случае необходимости с предшествующей подготовкой обнаженной медной поверхности как указано перед этим.

Как будет понятно, изобретение заключается, особенно, в осуществлении, как осаждения никеля, так и его удаления электролитическими методами, в обоих из которых используется ванна сульфамата никеля $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Подтверждено, что такие ванны особенно пригодны для получения на меди слоев никеля, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами. Кроме того, возможность регенерировать электролит для удаления никеля, используя его так же, как электролит для никелирования (при необходимости, после очистки от растворенной в нем меди), значительно ограничивает количество химических продуктов, выбрасываемых цехом кондиционирования обечаек, что приводит к заметному уменьшению стоимости эксплуатации устройства и снижению опасности загрязнения окружающей среды. Кроме того, никель, удаляемый с обечайки, выделяют в металлическом состоянии на никелевом катоде в реакторе для удаления никеля. Вышеупомянутый катод, в свою очередь, может быть рециркулирован на металлургическом заводе.

Теперь изобретение будет детально описано в одной из его форм реализации, применимой к кондиционированию изготовленной из меди или медного сплава обечайки вала машины для непрерывного литья стали между двумя вальками. Но, ясно, что описанный пример может быть легко адаптирован к изложницам других типов со стенками, изготовленными из меди или медного сплава.

Обычно, новая обечайка в целом имеет вид полого цилиндра из меди или медного сплава, такого как сплав, медь-хром(1%)-цирконий(0,1%). Его наружный диаметр есть величина, например, порядка 1500мм, а его длина равна ширине лент, которые хотят отлить, а именно, порядка 600 - 1500мм. Его толщина может быть, для сведения, порядка 180мм, но локально изменяется в зависимости, особенно, от способа закрепления обечайки на сердцевине вала, которая была выбрана. Обечайка пронизана каналами, предназначенными для циркуляции охлаждающей жидкости, такой как вода, во время работы литейной машины.

Для облегчения манипуляций с обечайкой во время операций, которые сейчас будут описаны, ее сначала монтируют на валу и в таком виде транспортируют от одного поста обработки к другому перед ее установкой на сердцевину вала. Каждый из постов обработки цеха никелирования/удаления никеля представляет собой резервуар, содержащий раствор, приспособленный для осуществления данной стадии обработки, над которым можно разместить вышеупомянутый вал так, чтобы его ось была горизонтальна, и привести его во вращение вокруг его оси. Таким образом, нижнюю часть обечайки погружают в раствор, и приведение во вращение совокупности вал/обечайка позволяет осуществить обработку всей обечайки (разумеется, что обечайка нормально делает несколько оборотов вокруг оси во время одной и той же обработки со скоростью, например, около 10 оборотов/минуту). На этих постах обработки, чтобы избежать загрязнения или пассивации окружающей атмосферой выступающей части обечайки, может быть также предусмотрено приспособление для орошения этой выступающей части раствором, используемым для обработки. Можно также, с этой целью, иметь в виду придание инертности окружающей атмосфере посредством нейтрального газа, такого как аргон, и/или установить систему катодной защиты вала. Тем не менее, если это возможно, можно предусмотреть, чтобы эти резервуары обеспечивали полное погружение обечайки, что делает такое орошение или придание инертности беспредметными.

Обнаженную обечайку подвергают сначала, предпочтительно, механической подготовке путем полировки поверхности. Затем осуществляют химическое обезжиривание в щелочной среде, целью которого является очистка поверхности обечайки от органических веществ, которые могут ее загрязнять. Обезжиривание проводят при температуре около 40 – 70°C в течение около пятнадцати минут с последующей промывкой водой. Его можно заменить и даже дополнить стадией электролитического обезжиривания, которое обеспечивает еще более высокое качество поверхности.

Следующей стадией является операция декапирования в кислой окислительной среде, целью которой является удаление с поверхности оксидов, заботясь о том, чтобы растворить только самую минимальную толщину обечайки. Для этого используют, например, водный раствор, содержащий 100мл/л серной кислоты, к которому перед каждой операцией добавляют 50мл/л 30%-ного раствора перекиси водорода или раствора другого перекисного соединения. Можно также использовать раствор хромовой кислоты, это

соединение одновременно проявляет кислотные и окислительные свойства. Операция декапирования в кислой окислительной среде имеет максимальную эффективность, когда температура электролита заключена между 40 и 55°C. Благоприятно, поддерживать такую температуру на границе раздела, за счет циркуляции горячей воды внутри каналов вращающейся обечайки. Операция длится около 5 минут, после чего осуществляют промывку водой.

Затем, чтобы избежать пассивации поверхности, осуществляют операцию полировки поверхности обечайки, предпочтительно, с использованием раствора, содержащего 50г/л сульфаминовой кислоты. Эта операция проводится при комнатной температуре и длится около одной минуты. Факт использования для этой полировки раствора сульфаминовой кислоты позволяет, благоприятно, не загрязнить впоследствии ванну для никелирования, в которой, как будет видно, основным компонентом является сульфамат никеля.

Совокупность подготовительных операций для никелирования, которая была описана, имеет общую продолжительность, которая, в принципе, не превосходит 30 минут. Затем обечайку, не промывая, как можно быстрее переносят на пост никелирования, чтобы извлечь пользу из присутствия на ее поверхности, после полировки, пленки сульфамата никеля, которая защищает ее от пассивации.

Операцию никелирования проводят, предпочтительно, но не обязательно, в две стадии: в самом деле, операции никелирования, во время которой, собственно говоря, и происходит осаждение основного количества никеля, может предшествовать стадия, называемая "предварительным никелированием". Целью этого предварительного никелирования является завершение подготовки поверхности перед никелированием таким образом, чтобы получить слой никеля с максимально возможным сцеплением. Оно оказывается особенно полезным, когда обечайка изготовлена не из чистой меди (которая относительно легко поддается никелированию), а из сплава медь-хром-цирконий, который в большей степени подвержен пассивации, которая будет создавать неблагоприятные условия для адгезии никеля. Эту операцию предварительного никелирования осуществляют, помещая обечайку в качестве катода в электролитическую ванну, состоящую из водного раствора сульфамата никеля (50 - 80г/л) и сульфаминовой кислоты (150 - 200г/л). Плотность катодного тока равна 4 - 5А/дм², а длительность операции составляет 4 - 5 минут. Можно использовать один или несколько растворимых анодов (из никеля) или нерастворимых анодов (например, из Ti/PtO₂ или Ti/RuO₂). В случае использования нерастворимых анодов предпочтительно работать при низкой плотности анодного тока, от 0,5 до 1А/дм², чтобы ограничить реакцию гидролиза сульфаминовой кислоты и, следовательно, необходимость периодической регенерации ванны для предварительного никелирования. Можно также иметь в виду использование в качестве электролита для предварительного никелирования ванны, известной под названием "ванна Вуда", которая представляет собой смесь хлорида никеля и соляной кислоты. Она позволяет работать при плотности катодного тока порядка 10А/дм², и даже больше. Тем не менее, использование электролита для предварительного никелирования на основе сульфамата, состав которого близок к составу электролитов для никелирования и удаления никеля, позволяет упростить управление цехом. Эта операция предварительного никелирования позволяет осадить на поверхность обечайки слой никеля толщиной несколько мкм (например, 1 - 2мкм), целиком удаляя кислотные осадки, которые могли на ней существовать.

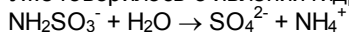
Далее переходят к операции собственно никелирования. Ее проводят в электролите на основе, по существу, водного раствора сульфамата никеля, содержащего 11% никеля. Раствор содержит от 60 до 100г/л никеля, что соответствует раствору, содержащему приблизительно 550 - 900г/л сульфамата никеля. Предпочтительно, pH раствора поддерживают между 3 и 4,5. Выше 4,5 наблюдается осаждение никеля, а ниже 3 уменьшается выход осаждения. С этой целью можно добавить в электролит 30 - 40г/л борной кислоты. Работа в этом интервале pH благоприятна, кроме того, для получения слоя никеля, имеющего мало внутренних напряжений, которые угрожают его когезии и его сцеплению с медной подложкой. Когда растворимый анод, или растворимые аноды представляют собой чистый никель, например, в форме шариков, находящихся в анодных корзинах из титана, в ванну должны быть введены анионы хлора, необходимые для электролитического растворения чистого никеля. Для этого лучше всего подходит хлорид магния MgCl₂ · 6H₂O в количестве, приблизительно 6г/л. Ванна может также содержать сульфат магния (например, 6г/л MgSO₄ · 7H₂O), который позволяет получить более мелкую кристаллизацию слоя никеля. Советуют также добавить в ванну антикоррозионный агент, такой как анионный поверхностно-активный агент. Для этого годятся алкилсульфаты, как, например, лаурилсульфат или алкилсульфонаты. Подходящим количеством является 50г/л лаурилсульфата. Если не вмешиваются в гидродинамику ванны, то устанавливают плотность катодного тока порядка 3 - 5А/дм². Но если осуществляют перемешивание внутри электролита, эта плотность тока может быть увеличена вплоть до 20А/дм² и даже больше, что позволяет улучшить обновление пограничного слоя, прилегающего к обечайке, и, следовательно, увеличить скорость осаждения. С этой точки зрения, рекомендуют подогреть электролит, так как при этом можно работать при значительно большей плотности тока. Однако, предпочтительно не превышать температуру 50°C, так как выше нее значительно ускоряется гидролиз сульфамата в сульфат аммония и ухудшается качество осаждаемого слоя: констатируют увеличение его твердости и внутренних напряжений. Одновременно саму обечайку советуют нагреть до температуры, близкой к температуре ванны, например, осуществляя в ней циркуляцию горячей воды. Опыт показывает, что, действуя, таким образом, достигают оптимизации эксплуатационных свойств никелевого покрытия и его кристаллической структуры.

Как уже было сказано, в описанном примере (который с этой точки зрения не ограничивает объема охраны изобретения) анод, или аноды являются растворимыми анодами, представляющими собой анодную корзину, или анодные корзины из титана, содержащие шарики из никеля. Если эти шарики

изготовлены из чистого никеля, было видно, что для обеспечения их электролитического растворения было необходимо предусмотреть присутствие в ванне анионов хлора. Если хотят избежать присутствие хлоридов по причине их коррелирующей способности, можно использовать никель, "деполяризованный" серой или фосфором.

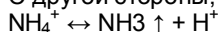
Резервуары устройства изготовлены из пластмассы, совместимой с сульфатом и, предпочтительно, неразлагающейся в присутствии хлоридов, или из металлического материала, покрытого такой пластмассой. В последнем случае можно рекомендовать поставить металлическую часть под катодную защиту. Также предпочтительно, чтобы каркас и другие присоединенные металлические конструкции, которые могут корродировать под воздействием паров, происходящих из рабочих ванн, или быть местопребыванием блуждающих токов, были тоже пластифицированными.

Уже говорилось о явлении гидролиза сульфата в сульфат аммония согласно реакции:



Она приводит к накоплению в ванне сульфата, что, при концентрации выше десяти граммов на литр, приводит к увеличению внутренних напряжений в слое никеля. Следовательно, надо следить за концентрацией сульфата в электролите и, когда это необходимо, осуществлять его удаление. Это реализуют путем осаждения сульфата в виде соли, такой как сульфат бария, растворимость которого особенно низкая. Ионы бария могут быть введены путем добавления оксида бария или сульфата бария. Осадки сульфата бария могут быть удалены путем фильтрования, и отфильтрованный раствор вновь подают в резервуар для никелирования. Благоприятно, операция может быть реализована путем непрерывного отбора части электролита во время работы. Эту часть инжектируют в реактор, в котором осуществляется осаждение сульфата. Затем, по-прежнему непрерывно, вышеупомянутую часть электролита фильтруют и вновь инжектируют в резервуар для никелирования.

С другой стороны, электролит имеет тенденцию к подкислению за счет разложения аммония:



Это постепенное подкисление делает его пригодным для возвращения в цикл в качестве электролита для удаления никеля, содержащего сульфат никеля, операции, которая, как будет видно позднее, должна осуществляться в более кислой среде, чем никелирование.

Внутренние напряжения в никелевом покрытии могут быть, благоприятно, минимизированы, если осуществляют так называемый "чередующийся" электролиз, заключающийся в осуществлении следующих друг за другом рабочих фаз, продолжительностью несколько минут, и фаз покоя, продолжительностью несколько секунд, в течение которых подача электропитания на электроды прерывается.

Если только невозможно реализовать полное погружение обечайки в электролит, очень советуют проводить постоянное орошение поверхности непогруженной части обечайки этим же электролитом, или защищать эту самую часть нейтральным газом. Таким образом, избегают опасности пассивации только что никелированной поверхности, пассивация которой будет принести вред хорошей адгезии и хорошему сцеплению покрытия. По той же самой причине в равной степени рекомендуются орошение обечайки или защита ее поверхности во время ее перемещения между постом предварительного никелирования и постом никелирования. Использование катодной защиты обечайки также имеется в виду. В любом случае это перемещение должно быть осуществлено как можно быстрее.

Можно работать либо при заданном напряжении, либо при заданной плотности тока. Когда электролиз проводят при напряжении порядка 10В и плотности тока приблизительно 4А/дм², время приблизительно от 5 до 8 дней (которое зависит также от глубины погружения обечайки в ванну) позволяет получить слой никеля, толщина которого достигает 2мм. Затем обечайку отсоединяют от ее ведущей оси, и она готова для соединения с сердцевинной, чтобы получить валок, который будет использован на литейной машине, возможно, после предыдущего кондиционирования поверхности слоя никеля, такого как придание определенной шероховатости, путем дробеструйной обработки, лазерной обработки или другим способом. Как известно, такое кондиционирование имеет целью оптимизировать условия теплопередачи между обечайкой и металлом во время отвердевания.

Во время использования слой никеля подвергается различным воздействиям и механическому износу, что приводит к его постепенному исчезновению. Между двумя процессами литья поверхность обечайки должна быть очищена, и слой никеля может, по меньшей мере, время от времени, подвергаться легкой обработке, предназначенной для выравнивания возможных неоднородностей его износа, которые могли бы поставить под угрозу однородность термомеханического поведения обечайки на всей ее поверхности. Также важно восстановить первоначальную шероховатость обечайки всякий раз, когда это необходимо. Когда средняя толщина слоя никеля обечайки достигает предварительно определенной величины, которую обычно приблизительно оценивают как 0,5мм, использование вала превращают, обечайку демонтируют и подвергают обработке с целью удаления никеля.

Удаление никеля может быть полным и предшествует восстановлению слоя никеля согласно способу, который был описан перед этим. С этой целью обечайку вновь монтируют на ось, которая поддерживала ее во время операций никелирования.

Для осуществления удаления никеля потребителю предлагаются несколько возможностей. Имеется в виду удаление никеля чисто химическим путем. Используемый реактив должен растворять никель без заметного травления медной подложки. Для этого может быть использован реактив, представляющий собой смесь динитро-бензолсульфоната натрия (50г/л) и серной кислоты (100г/л), который уже имеется в торговле для удаления никеля с медных подложек вообще. Преимуществом такого способа действия является его относительная быстрота: остаточный слой никеля толщиной 0,5мм может быть растворен приблизительно за 2 часа. Но реактив химически неустойчив и должен часто обновляться, чтобы

сохранить благоприятную скорость удаления никеля. В особенности, этот реактив токсичен, и жидкие отходы операции удаления никеля должны обязательно улавливаться. В особенности, они не могу быть рециклированы на другую стадию обработки, или в другой цех металлургического завода, или на другой завод.

Другим предполагаемым путем удаления никеля, вследствие значительной разности между нормальными потенциалами меди и никеля (соответственно 0,3 и -0,4В относительно нормального водородного электрода) является электролитический путь. Он применим также для сплавов медь-хром-цирконий, из которых может быть изготовлена обечайка. В этом случае растворение никеля осуществляют, помещая обечайку в качестве анода в подходящий электролит. В отношении выбора этого электролита известно (смотри французский патент 2535349), что для удаления никеля с медных подложек обычно используют электролит, представляющий собой, по существу, смесь серной кислоты (20 - 60об.%) и фосфорной кислоты (10 - 50об.%). Преимуществом такого электролита является обеспечение немедленной пассивации поверхности обечайки, когда обнажается медь. Это гарантирует, что электролитическое растворение никеля произойдет без значительного расхода меди обечайки. Однако, кроме того, такой метод обладает неудобством, связанным с необходимостью иметь для его осуществления специальный раствор, несовместимый с другими операциями, осуществляемыми в цехе никелирования - удаления никеля с обечаек. Кроме того, эта операция сопровождается выделением на катоде водорода, препятствующего осаждению никеля, и образованием ила, удаление которого увеличивает общую стоимость операции. Наконец, этот электролит очень агрессивен по отношению к конструкции установки, следовательно, надо будет ее тщательно защищать. Авторы изобретения придумали, таким образом, для реализации этой стадии удаления никеля с обечайки использовать электролит на основе сульфаминовой кислоты и сульфамата никеля, стало быть, состав, близкий к составам электролитов для никелирования и предварительного никелирования. Это значительно упрощает управление материалами цеха кондиционирования обечаек. Ванна для удаления никеля может быть повторно использована как ванна для никелирования или предварительного никелирования после возможного удаления меди, которую она растворила, и минимальной подгонки ее состава, направленной, особенно, на то, чтобы компенсировать испарение воды и уменьшить ее кислотность, чтобы работать в желаемом оптимальном интервале pH. Кроме того, когда ванна для никелирования истощена и даже нуждается в коррекции состава, она может быть рециклирована внутри того же цеха в ванну для удаления никеля, в которую надо будет просто добавить сульфаминовую кислоту и содержание никеля, в которой будет увеличиваться в ходе операции удаления никеля. В результате цех никелирования-удаления никеля с обечаек не генерирует в значительных количествах каких-либо отходов, подлежащих улавливанию. Это приводит к значительной экономии материалов и к минимальной нагрузке на окружающую среду, в то время как с плохо управляемыми потоками материалов такой цех будет представлять значительную угрозу загрязнения из-за природы продуктов, которые он использует, и побочных продуктов, которые он будет генерировать.

В этих условиях предложен следующий состав электролита для удаления никеля: раствор сульфамата никеля, содержащий 11% никеля: 550 - 900г/л, или 60 - 100г/л никеля, хлорид никеля: 5 - 20г/л (чтобы облегчить растворение никеля обечайки, используемой в качестве анода, а также способствовать пассивации обнаженной меди), сульфаминовая кислота: 20 - 80г/л (предпочтительно, около 60г/л), чтобы поддерживать величину pH меньше или равную 2. Присутствие борной кислоты (30 - 40г/л, как в ванне для никелирования) также приемлемо. Температуру, предпочтительно, поддерживают между 40 и 70°C, чему может благоприятно способствовать циркуляция горячей воды в обечайке. Плотность анодного тока равна, обычно, 1 - 20А/дм², в зависимости от того, перемешивается ванна или нет. Можно, на выбор, работать, задавая определенную разность потенциалов между обечайкой, используемой в качестве анода, и электродом сравнения, или работать при заданной плотности тока. Все-таки, предпочтительнее работать при заданном потенциале, так как в этих условиях конец растворения никеля выражается очевидным образом в виде значительного падения плотности тока. При заданной плотности тока конец растворения никеля будет значительно сложнее обнаружить, и опасность растворения меди обечайки на большую глубину будет значительно больше. Величина задаваемого потенциала должна быть выбрана в зависимости от места расположения электрода сравнения в ванне и желаемой скорости растворения. Длительность операции зависит в равной степени от соотношения между силой тока и объемом используемого электролита, для сведения, плотность тока 7 - 8А/дм² может соответствовать скорости растворения никеля около 150мкм/ч, что значительно выше, чем в сильно кислых ваннах, типа тех, которые упоминались перед этим. Например, ванна, содержащая 50% серной кислоты и 50% фосфорной кислоты, в тех же самых условиях обеспечивает скорость растворения приблизительно 50мкм/ч. Итак, величину потенциала, прикладываемого к аноду, регулируют до получения желанной плотности тока. Когда измеряемая величина плотности тока значительно падает, это означает, что растворение никеля завершено и что началось травление меди обечайки (плотность тока 2А/дм² соответствует растворению меди со скоростью приблизительно 25мкм/ч). Следовательно, надо прекратить электролиз, чтобы избежать слишком заметного растворения обечайки. В условиях, которые приводились, растворение остаточного слоя никеля толщиной 0,5мм длится приблизительно 3 часа, что немного, и можно считать допустимыми менее высокие скорости растворения, что позволит использовать электролитические ванны уменьшенной емкости. Другой способ сократить операцию удаления никеля будет заключаться в осуществлении перед ней операции механического удаления никеля, целью которой будет уменьшение его остаточной толщины, не достигая, однако, меди. Преимуществом этой операции будет также то, что она позволит выровнять эту остаточную толщину и удалить различные поверхностные примеси (особенно

металлические остатки), которые могли бы локально замедлить начало растворения. Таким образом, избегают того, чтобы по-прежнему доходить до растворения никеля в некоторых зонах обечайки, в то время, как в других зонах медь будет уже обнажена.

Кроме того, удаление никеля в ванне сульфата никеля позволяет, благоприятно, выделять на катоде никель, стоимость которого можно повысить, работая при постоянной концентрации никеля в электролите. Никель, извлеченный таким образом, может быть использован, особенно на сталелитейном заводе в качестве легирующего элемента для жидкой стали. В случае электролитического удаления никеля в сильно кислой среде, такой, как среда, которая обсуждалась перед этим, извлечение никеля должно будет осуществляться путем обработки остаточных шламов, что будет значительно дороже и сложнее. Ванна на основе сульфата также значительно менее агрессивна для конструкции установки, чего не будет в случае ванны из сильных кислот.

В зависимости от количества меди, выделяющегося из обечайки и даже в равной степени из деталей электрических соединений устройства, и переходящего в ванну для удаления никеля, может, как уже говорилось, возникнуть необходимость периодически осуществлять извлечение этой меди, чтобы очистить ванну. Таким образом, добиваются того, чтобы не загрязнить слой никеля на обечайке и получить более высокое увеличение стоимости никеля, осажденного на катод. Удаление меди может быть осуществлено известными различными способами, химическим путем или электролитическим путем, прерывистым или непрерывным способом.

Вариант изобретения заключается в том, чтобы осуществлять только частичное удаление никеля с обечайки. С этой целью, предпочтительно, после операции механического удаления, путем обработки резанием и пемзой, части слоя никеля приступают к электролитическому растворению небольшой его толщины, например 10 - 20 мкм, в электролите типа описанного перед этим. Таким образом, удаляют наклепанную часть поверхности обечайки и получают также депассивированную поверхность. Затем, не промывая обечайку, ее сак можно быстрее переносят в реактор для никелирования, чтобы избежать пассивации ее поверхности. Затем, путем электролитического никелирования, восстанавливают желаемую толщину никеля. В случае, когда хотят, чтобы электролит для никелирования не содержал хлоридов, предпочтительно, ограничивают содержание хлорид-ионов в электролите 1 г/л. Это содержание представляет собой компромисс между необходимостью не слишком загрязнять электролит для никелирования, загрязнение производится неизбежно из-за отсутствия промывки обечайки, с которой частично удален никель, и желанием получить промышленно приемлемую скорость растворения никеля. Для справки, когда при 45°C используют ванну для удаления никеля, содержащую 60 - 75 г/л сульфата никеля, 30 - 40 г/л борной кислоты, 60 г/л сульфаминовой кислоты и 1 г/л хлорид-ионов, введенных в виде хлорида никеля, для удаления 15 мкл никеля с обечайки, погруженной на треть ее высоты, при плотности тока 1 А/дм² электролиз необходимо проводить в течение 190 минут. При плотности тока 5 А/дм² это время равно 38 минутам. Так как, действуя, таким образом, очень значительно сокращает операцию никелирования, и ликвидируют все операции подготовки медной поверхности обечайки, длительность восстановления поверхности поношенной обечайки значительно уменьшается по сравнению со способом действия, описанным перед этим.

Изобретение находит применение, особенно, при кондиционировании обечаек валков устройств для непрерывного литья стали между валками или на единственный валок. Но, само собой разумеется, что можно предвидеть его распространение на обработку изложниц для литья со стенками из меди или медного сплава любых форм и размеров.