



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113046815 A

(43) 申请公布日 2021.06.29

(21) 申请号 202110138369.9

(22) 申请日 2021.02.01

(71) 申请人 许昌学院

地址 461000 河南省许昌市魏都区八一路
88号

(72) 发明人 冯团辉

(74) 专利代理机构 深圳华企汇专利代理有限公司 44735

代理人 李勇

(51) Int.Cl.

C25D 15/00 (2006.01)

C25D 5/18 (2006.01)

C25D 5/34 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

B22D 11/059 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层

制备方法

(57) 摘要

本发明公开连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,步骤如下:步骤S1:结晶器铜板电镀前处理;步骤S2:采用Hummers法制备氧化石墨烯溶液;步骤S3:电镀镍界面电镀层;步骤S4:双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层;步骤S5:镍-石墨烯复合镀层的还原处理;步骤S6:当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度未达到设计厚度时,执行步骤S4和S5;当达到设计厚度时,执行下个步骤;步骤S7:电镀完成后,进行除氢和去应力处理;本发明中镀液的氧化石墨烯、糖精钠、烯丙基磺酸钠、柔软剂等原料是采用在电镀过程中连续添加的方法,使得电镀层内在性能更加均匀一致,高温区导热性能均匀,电镀层整体耐磨性一致,生产钢坯表面质量优越,镀层最终耐腐蚀性会进一步提高。

A
CN 113046815 A

CN

1. 连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,步骤如下:

步骤S1:结晶器铜板电镀前处理:连铸结晶器铜板基体依次进行脱脂除油、机械喷砂、电解脱脂除油,固定电镀辅助工装,采用盐酸喷淋活化处理;

步骤S2:采用Hummers法制备氧化石墨烯溶液:以天然片状石墨为原料,将其与浓硫酸、NaNO₃和KMnO₄混合反应,采用Hummers法制备氧化石墨烯溶液;

步骤S3:电镀镍界面电镀层:以结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极,在不含有氧化石墨烯的含镍复合电镀液的电镀槽中,用氨基磺酸调节电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制在45±5℃,采用机械泵进行搅拌;先采用双脉冲电镀一定厚度(0.1-1mm)的预镀镍层,保证结合强度;

步骤S4:双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层:在步骤S3电镀槽中再次配置50-500mg/L的氧化石墨烯溶液,用氨基磺酸调节电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制在45±5℃,充分搅拌均匀后,采用双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层,当镍-石墨烯复合镀层厚度达到一定20-25μm厚度后自动停止一个周期的电镀;

步骤S5:镍-石墨烯复合镀层的还原处理:将步骤S4所得的停止电镀后的结晶器铜板吊出电镀槽,放入80-90℃温度和1-3%水合肼溶液中,保温反应10-20min后吊出;

步骤S6:当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度未达到设计厚度时,执行步骤S4和S5;当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度达到设计厚度时,执行下个步骤;

步骤S7:电镀完成后,将结晶器铜板在250-300℃温度下保温3h,进行除氢和去应力处理。

2. 根据权利要求1所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,电镀结晶铜板界面镀镍界面电镀层时,待镍界面电镀层达到一定预设厚度时再添加氧化石墨烯溶液。

3. 根据权利要求1所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,步骤S3中的镍复合电镀液中在步骤S4中双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层过程中,糖精钠、烯丙基磺酸钠、柔软剂分别按照3-20g/KAH、15-80g/KAH以及1.5-10g/KAH的添加量连续添加至规定量,当检测含量低于规定量的8-10%再补充添加。

4. 根据权利要求1所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,步骤S6中的镍-石墨烯复合镀层的还原处理工艺如下:将镍-石墨烯复合镀层达到一定厚度的结晶器铜板吊出,放入预先配置好的水合肼溶液中,在80-90℃温度中反应10-20分钟后吊出,然后重新吊入电镀槽中,进行电镀。

5. 根据权利要求5所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,配置的水合肼溶液浓度为1-3%,盛放容器为钢制容器。

6. 根据权利要求1所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,步骤S4中:镍-石墨烯复合镀层厚度没有达到预设值时,将经过水合肼处理的结晶器铜板重新调入电镀槽中,继续执行步骤S4双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层,直到镍-石墨烯复合镀层的厚度达设计要求为止。

7. 根据权利要求1所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,步骤S1中连铸结晶器铜板基体的脱脂除油处理采用50-60℃热碱溶液进行处理10-20分钟。

8.根据权利要求1所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,步骤S2中Hummers法制备氧化石墨烯溶液的具体方法为:以500-1000目纯度大于99.0%天然鳞片石墨为原料与浓硫酸、NaNO₃和KMnO₄混合反应,制备了氧化石墨(GO)溶液。

9.根据权利要求9所述连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,其特征在于,石墨:浓硫酸:NaNO₃:KMnO₄的配比按照2:23:1:6进行。

10.根据权利要求1-9中任意一项镍-石墨烯复合镀层,其特征在于,镍-石墨烯复合镀层含有镀层质量99~99.5%的镍和0.5~1%的石墨烯,镍-石墨烯复合镀层厚度为0.2-3mm。

连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电镀领域,尤其涉及连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨 烯复合镀层制备方法。

背景技术

[0002] 连铸结晶器是整个连铸生产的核心设备,其质量的好坏直接影响铸坯的质量和连铸机的作业效率。连铸结晶器表面工作时直接与 1500℃以上高温液态钢水接触,经受钢水的侵蚀及复杂的热应力作用,要求具备高机械强度、良好导热性、抗交变热应力、高硬度、高 耐磨性和耐蚀性等性能,因此结晶器表面一般必须经镀层处理。在现有结晶器表面处理技术中,工艺成熟、设备投资少、生产费用低、原 料利用率高的仍为电镀技术。其中,电镀单金属镀层,如常规的纯 Ni 镀层,虽与基体结合力好,但镀层硬度低,不耐磨,影响结晶器 的使用寿命;Ni-Co等二元或三元复合镀层使用寿命长,但Co含量 高,成本昂贵,合金脆性较大,抗交变热应力性能差,耐腐蚀性不好, 应用受限,生产工序繁多。

发明内容

[0003] 本发明提供连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法, 解决的上述问题。

[0004] 为解决上述问题,本发明提供的技术方案如下:连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法,步骤如下:

[0005] 步骤S1:结晶器铜板电镀前处理:连铸结晶器铜板基体依次进行 脱脂除油、机械喷砂、电解脱脂除油,固定电镀辅助工装,采用盐酸 喷淋活化处理;

[0006] 步骤S2:采用Hummers法制备氧化石墨烯溶液:以天然片状石墨为 原料,将其与浓硫酸、NaNO₃和KMnO₄混合反应,采用Hummers法制备 氧化石墨烯溶液;

[0007] 步骤S3:电镀镍界面电镀层:以结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极, 在不含有氧化石墨烯的含镍复合电镀液的电镀槽中,用氨基磺酸调节 电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制在45±5℃,采用机械泵进行搅拌; 先采用直流电镀一定厚度(0.1-1mm)的预镀镍层,保证结合强度;

[0008] 步骤S4:双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层:在步骤S3镀槽中再次配 置50-500mg/L 的氧化石墨烯溶液,用氨基磺酸调节电镀液PH值为 4.0~5.5,温度控制在45±5℃,充分搅 拌均匀后,采用双脉冲电镀 镍-石墨烯复合镀层,当镍-石墨烯复合镀层厚度达到一定20-25μm 厚度后自动停止一个周期的电镀;

[0009] 步骤S5:镍-石墨烯复合镀层的还原处理:将步骤S4所得的停止电 镀后的结晶器铜板吊出电镀槽,放入80-90℃温度和1-3%水合肼溶液 中,保温反应10-20min后吊出;

[0010] 步骤S6::当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度未达到设计厚度 时,执行步骤S4 和S5;当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度达到设计 厚度时,执行下个步骤;

[0011] 进一步,设计厚度为0.2-2mm之间。

[0012] 步骤S7:电镀完成后,将结晶器铜板在250-300℃温度下保温3h, 进行除氢和去应力处理,保证使用性能。

[0013] 优选的,镍-石墨烯复合镀层含有镀层质量99~99.5%的镍和 0.5~1%的石墨烯,镍-石墨烯复合镀层厚度为0.2~3mm。

[0014] 优选的,电镀结晶铜板界面镀镍界面电镀层时,待镍界面电镀层 达到一定预设厚度时再添加氧化石墨烯。

[0015] 进一步,预设厚度50μm。

[0016] 进一步,其添加氧化石墨烯的方法:在电镀槽中加入氧化石墨烯 溶液,镀液浓度按照100mg/L进行配置,同时补充糖精钠、烯丙基磺 酸钠、十二烷基硫酸钠、柔软剂等原料,确保实际浓度达到设定浓度,采用机械泵搅拌20分钟后开始电镀。

[0017] 进一步,镍复合电镀液组成为:氧化石墨烯50-200mg/L,氨基磺 酸镍250~500g/L、氯化镍10~30g/L、溴化镍3~10g/L、硼酸20~ 40g/L、糖精钠2~5g/L、烯丙基磺酸钠0.5 ~3g/L、十二烷基硫酸钠 0.2~1g/L和柔软剂5-10ml/L。

[0018] 进一步,镍复合电镀液中的十二烷基硫酸钠的添加方法:是先在 电镀前检测镍复合电镀液的表面张力后,根据镍复合电镀液表面张力 检测的结果在电镀前一次性补加十二烷基硫酸钠,使电镀液的表面张 力控制在25~32mN/m。

[0019] 优选的,步骤S3中的镍复合电镀液中在步骤S4中双脉冲电镀镍- 石墨烯复合镀层过程中,糖精钠、烯丙基磺酸钠、柔软剂分别按照 3-20g/KAH、15-80g/KAH以及1.5-10g/KAH的添加量连续添加至规定 量,当检测含量低于规定量的8-10%再补充添加。

[0020] 进一步,双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层的具体电镀工艺为:以 结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极,在氧化石墨烯+含镍电镀液的镀槽 中,用氨基磺酸调节电镀液PH值为4.0 ~5.5,温度控制在45±5℃ , 搅拌方式为机械泵搅拌,

[0021] 进一步,脉冲电源为正反波形电流交替的双脉冲电源,脉冲频率 为1000Hz,正向脉冲电流密度控制在5.0~10.0A/dm²,正向脉冲时 间为100ms,反向脉冲电流密度0.2- 1.4A/dm²,反向脉冲时间为10ms, 正向占空比30-40%,反向占空比为20-30%,根据通过电流量控制镀层 厚度,复合镀层厚度每增加20-25μm时,自动断电,停止一个阶段的 电镀。

[0022] 优选的,步骤S6中的镍-石墨烯复合镀层的还原处理工艺如下: 将镍-石墨烯复合镀层达到一定厚度的结晶器铜板吊出,放入预先配 置好的水合肼溶液中,在80-90℃温度中反应10-20分钟后吊出,然后 重新吊入电镀槽中,进行电镀。

[0023] 优选的,配置的水合肼溶液浓度为1-3% ,盛放容器为钢制容器。

[0024] 优选的,步骤S4中:镍-石墨烯复合镀层厚度没有达到预设值时, 将经过水合肼处理的结晶器铜板重新调入电镀槽中,继续执行步骤S4: 双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层,直到镍-石墨烯复合镀层的厚度达设 计要求为止。

[0025] 优选的,步骤S1中连铸结晶器铜板基体的脱脂除油处理采用 50-60℃热碱溶液进行处理10-20分钟。

[0026] 优选的,步骤S2中Hummers法制备氧化石墨烯溶液的具体方法为:

[0027] 以500-1000目纯度大于99.0%天然鳞片石墨为原料与浓硫酸、NaNO₃和KMnO₄混 合反应,制备了氧化石墨 (GO) 溶液。

[0028] 优选的,石墨:浓硫酸:NaNO₃:KMnO₄的配比按照2:23:1:6 进行。

[0029] 优选的，镍-石墨烯复合镀层含有镀层质量99~99.5%的镍和 0.5~1%的石墨烯，镍-石墨烯复合镀层厚度为0.2~3mm。

[0030] 相对于现有技术的有益效果是，采用上述方案，提供本发明公开连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法，采用双脉冲电镀和多层次分步骤复合电镀的办法，解决了传统的石墨烯-镍镀层的 存在氧化石墨烯的还原不完全和致密性低的问题，复合镀层硬度可根据需要灵活调节，制备的镍-石墨烯复合镀层与基体结合强度高，镀 层结构致密，稳定性好，复合镀层的晶粒较纯镍镀层明显细化，延伸 率变化不大，复合镀层硬度提高明显，显微硬度在600-1000HV范围内 可调节，氧化石墨烯浓度越高，复合镀层硬度越高；

[0031] 本发明镍-石墨烯复合镀层的摩擦系数较纯镍镀层降10-20%， 摩擦系数降低0.05-0.15之间，这是因为制备的氧化石墨烯中含有多 层石墨，多层石墨的自润滑性可显著降低镀层的摩擦系数，耐磨能力 显著提高，对于连铸结晶器的寿命提高具有明显的好处；

[0032] 本发明镍-石墨烯复合镀层在高温条件下具有较好的抗热侵蚀 能和抗热裂性能好，导热性也较好，不会影响结晶器的传热过程。片 状的石墨烯的加入，阻碍高温金属原子的扩散，因此显示出优异的抗 侵蚀能力，延长了结晶器铜板的使用寿命，使用寿命提高30%以上。

[0033] 本发明镍-石墨烯复合镀层成本优势明显，采用天然石墨为原 料，制备氧化石墨烯溶液，成本较低，添加石墨烯溶液浓度只有 50-500mg/L，浓度每增加100mg/L，复合镀层硬度可增加50-100HV；当镀液中的氧化石墨烯浓度在50mg/L时，复合镀层表面硬度可达 500-600HV，当镀液中的氧化石墨烯浓度达到500mg/L时，复合镀层表 面硬度可达900-1000HV，较传统的Ni-Co、Ni-Co-W、Ni-Co-Mn等合金 镀层成本明显降低，减小贵金属的加入，降低成本，提高使用寿命；

[0034] 该电镀镍-石墨烯制造成本低，硬度高，延伸率高，导热性好，抗交变热应力、高温耐腐蚀性优良，耐磨损性优良，适用各种复杂条件下的连铸生产，成本比镍钴电镀层降低约30%，使用寿命提高30% 以上；

[0035] 本发明以镍饼为阳极，限定镍饼S质量分数为0.010%~0.05%，可以对阳极材料镍进行活化，降低镍阳极的活化电位，降低电镀层的 内在应力；

[0036] 本发明中镀液中的氧化石墨烯、糖精钠、烯丙基磺酸钠、柔软 剂等原料是采用在电镀过程中连续添加的方法，采用这种方法制备的 电镀层内在性能更加均匀一致，高温区的导热性能更加均匀，电镀层 整体耐磨性更加一致，所生产钢坯表面质量更加优越，镀层 最终的耐 腐蚀性会进一步提高。

具体实施方式

[0037] 为了便于理解本发明，下面结合具体实施例，对本发明进 行更详细的说明并给出了本发明的较佳的实施例。但是，本发明可以 以许多不同的形式来实现，并不限于本说明书所描述的实施例。相反 地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻 全面。

[0038] 除非另有定义，本说明书所使用的所有的技术和科学术语与属于 本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本说明书中在本 发明的说明书中所使用的术语只

是为了描述具体的实施例的目的,不是用于限制本发明。

[0039] 石墨烯是2004年才发现的一种由碳原子紧密堆积成单层二维 蜂窝状晶格结构的新材料,是已知强度最高的材料之一,同时还具有 很好的韧性,且可以弯曲,石墨烯的理论杨氏模量达1.0TPa,固有的 拉伸强度为130GPa。石墨烯具有非常好的热传导性能,纯的无缺陷的 单层石墨烯的导热系数高达5300W/mK,是为止导热系数最高的碳材 料。同时,石墨烯还具备较高的耐腐蚀和耐高温能力,组成石墨烯的 C-C键热解温度在3000℃以上,不与酸碱反应,在大气环境下很稳定。石墨烯作为增强镍基镀层强度材料,不仅可增加镀层强度和耐磨性,而且良好的导热性能和耐高温性能也不会对连铸生产造成影响,是一 种非常理想的连铸结晶器铜板的镀层材料。石墨烯可以天然石墨中通 过化学法制备,来源广 泛,价格便宜,具有较高的经济可行性。

[0040] 实施例1:连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层制备方法, 步骤如下:

[0041] 步骤S1:结晶器铜板电镀前处理:连铸结晶器铜板基体依次进行 脱脂除油、机械喷砂、电解脱脂除油,固定电镀辅助工装,采用盐酸 喷淋活化处理;

[0042] 步骤S2:采用Hummers法制备氧化石墨烯溶液:以天然片状石墨为 原料,将其与浓硫酸、NaNO₃和KMnO₄混合反应,采用Hummers法制备 氧化石墨烯溶液;

[0043] 步骤S3:电镀镍界面电镀层:以结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极, 在不含有氧化石墨烯的含镍复合电镀液的电镀槽中,用氨基磺酸调节 电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制在 45±5℃,采用机械泵进行搅拌; 先采用直流电镀一定厚度(0.1-1mm)的预镀镍层,保证结合强度;

[0044] 进一步,为了增强结晶铜板与镀层的结合强度,电镀结晶铜板界 面镀镍界面电镀层时,可暂不添加石墨烯,待镀镍界面电镀层达到一 定厚度再添加氧化石墨烯;

[0045] 进一步,镍复合电镀液组成为:氧化石墨烯50-200mg/L,氨基磺 酸镍250~500g/L、氯化镍10~30g/L、溴化镍3~10g/L、硼酸20~ 40g/L、糖精钠2~5g/L、烯丙基磺酸钠0.5 ~3g/L、十二烷基硫酸钠 0.2~1g/L和柔软剂5-10ml/L;

[0046] 进一步,镍复合电镀液中的十二烷基硫酸钠的添加方法:是先在 电镀前检测镍复合电镀液的表面张力后,根据镍复合电镀液表面张力 检测的结果在电镀前一次性补加十二烷基硫酸钠,使电镀液的表面张 力控制在25~32mN/m。

[0047] 步骤S4:双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层:在步骤S4镀槽中再次配 置50-500mg/L 的氧化石墨烯溶液,用氨基磺酸调节电镀液PH值为 4.0~5.5,温度控制在45±5℃,充分搅 拌均匀后,采用双脉冲电镀 镍-石墨烯复合镀层,当镍-石墨烯复合镀层厚度达到一定20-25μm 厚度后自动停止一个周期的电镀;

[0048] 步骤S5:镍-石墨烯复合镀层的还原处理:将步骤S4所得的停止电 镀后的结晶器铜板吊出电镀槽,放入80-90℃温度和1-3%水合肼溶液 中,保温反应10-20min后吊出;此 步骤的目的是还原复合镀层中氧化 石墨烯未还原的官能团和金属氧化物,增加镀层的致 密性;

[0049] 步骤S6:当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度未达到设计厚度时,执 行步骤S4 和S5;当镍-石墨烯复合镀层的还原后的厚度达到设计厚度 时,执行下个步骤;

[0050] 步骤S7:电镀完成后,将结晶器铜板在250-300℃温度下保温3h,进行 除氢和去应 力处理,保证使用性能。

[0051] 实施例2,电镀结晶铜板界面镀镍界面电镀层时,待镍界面电镀 层达到一定预设厚度时再添加氧化石墨烯。

[0052] 步骤S4中添加氧化石墨烯的方法:在电镀槽中加入氧化石墨烯溶 液,镀液浓度按照100mg/L进行配置,同时补充糖精钠、烯丙基磺酸 钠、十二烷基硫酸钠、柔软剂等原料,确保实际浓度达到设定浓度,采用机械泵搅拌20分钟后开始电镀。

[0053] 实施例3,步骤S3中的镍复合电镀液中在步骤S4中双脉冲电镀镍- 石墨烯复合镀层过程中,糖精钠、烯丙基磺酸钠、柔软剂分别按照 3-20g/KAH、15-80g/KAH以及1.5-10g/ KAH的添加量连续添加至规定 量,当检测含量低于规定量的8-10%再补充添加。

[0054] 实施例4,步骤S4中双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层的具体电镀工 艺为:以结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极,在氧化石墨烯+含镍复合 电镀液的镀槽中,用氨基磺酸调节电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制 在45±5℃,搅拌方式为机械泵搅拌,

[0055] 进一步,脉冲电源为正反波形电流交替的双脉冲电源,脉冲频率 为1000Hz,正向脉冲电流密度控制在5.0~10.0A/dm²,正向脉冲时 间为100ms,反向脉冲电流密度0.2- 1.4A/dm²,反向脉冲时间为10ms, 正向占空比30-40%,反向占空比为20-30%,根据通过电流量控制镀层 厚度,复合镀层厚度每增加20-25μm时,自动断电,停止一个阶段的 电镀。

[0056] 实施例5,步骤S6中的镍-石墨烯复合镀层的还原处理工艺如 下:将镍-石墨烯复合镀层达到一定厚度的结晶器铜板吊出,放入预 先配置好的水合肼溶液中,在80-90℃温度中反应10-20分钟后吊出, 然后重新吊入电镀槽中,进行电镀;通过水合肼的强还原处 理,能将 镀层中氧化石墨烯的官能团和金属氧化物进一步还原,增加镀层的致 密性。

[0057] 进一步,配置的水合肼溶液浓度为1-3%,盛放容器为钢制容器。

[0058] 进一步,当步骤S4中镍-石墨烯复合镀层厚度没有达到预设值时, 将经过水合肼 处理的结晶器铜板重新调入电镀槽中,继续执行步骤S4: 双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层, 直到镍-石墨烯复合镀层的厚度达设 计要求为止。

[0059] 实施例6,步骤S1中连铸结晶器铜板基体的脱脂除油处理采用 50-60℃热碱溶液 进行处理10-20分钟。

[0060] 优选的,步骤S2中Hummers法制备氧化石墨烯溶液的具体方法为:

[0061] 以500-1000目纯度大于99.0%天然鳞片石墨为原料与浓硫酸、NaNO₃和KMnO₄混 合反应,制备了氧化石墨 (GO) 溶液。

[0062] 进一步,石墨:浓硫酸:NaNO₃:KMnO₄的配比按照2:23:1:6 进行。

[0063] 实施例7:用Hummers法制备氧化石墨烯溶液具体方法的:

[0064] 第一步:将460ml的浓硫酸 ($\geq 95.0\%$) 导入烧杯,放到冷却槽 冷却到0℃,在磁力 搅拌器的搅拌作用下,分别加入20g天然鳞片石 墨和10gNaNO₃ (纯度 $\geq 99.0\%$),两种固体 混合均匀后,然后在搅拌 中逐步加入60gKMnO₄ (纯度 $\geq 99.0\%$),KMnO₄加入速度要缓慢,防 止 升温速度过快,出现冒杯现象,控制反应液温度在5℃~15℃,加入完 毕搅拌反应0.5- 1h后,完成低温阶段的反应。以上数量可按照比例增 减;

[0065] 第二步:低温反应结束后,将装有反应产物的烧杯放置在恒温 水浴中,逐步升温 至35℃,升至35℃左右时继续搅拌反应20-40min, 即完成了石墨的氧化中温反应;

[0066] 第三步:石墨的高温反应阶段,将水浴温度逐步缓慢升温至 100℃,升温过程全程 搅拌,若反应速度过快,加入一定量的去离子 水控制反应速度,升至100℃后继续搅拌

30min,直到石墨完全氧化,溶液由黑色逐步变成金黄色的悬浊液,再加入去离子水将反应液稀释至900~1000ml后再加入10-30ml 5%双氧(H2O2),在100℃水浴搅拌反应10-20分钟,促使石墨完全氧化。

[0067] 第四步:最后将石墨的高温反应后氧化石墨烯溶液采用滤纸趁热过滤;

[0068] 进一步,该过滤方法有如下步骤:

[0069] 步骤B1:先用5%盐酸(HCl)洗涤,

[0070] 步骤B2:再用去离子水充分洗涤,直至过滤液中无SO42-(用BaCl2溶液检测)和Cl-(用AgNO3溶液检测);

[0071] 步骤B3:将过滤后的氧化石墨烯溶解在2000ml离子水中,升温到80℃,放入到超声波清洗机中超声处理2-3个小时,促进未解离的石墨烯进一步分散开来,增加石墨烯分散的均匀性。

[0072] 通过以上工序就制备出均匀分散在水中黄色的氧化石墨烯溶液浓度约10g/L,密封保存,使用时按照比例稀释配置使用。该氧化石墨烯溶液具有较好的稳定性,无论静置多长时间,都不会发生沉淀或者分层,即为合格的氧化石墨烯溶液。

[0073] 所述镍复合电镀液中在双脉冲电镀过程中,糖精钠、烯丙基磺酸钠、柔软剂分别按照3-20g/KAH、15-80g/KAH以及1.5-10g/KAH的添加量连续添加至规定量,检测含量低于规定量的8-10%再补充添加。

[0074] 进一步,根据结晶器铜板镀层厚度要求,循环按照步骤S4和步骤S5进行电镀,直到镀层厚度达到要求为止。

[0075] 进一步,在双脉冲电镀过程中,需要时刻保持搅拌,并及时补充氧化石墨烯,确保氧化石墨烯浓度在电镀过程稳定。按照总电镀厚度50μm补充一次氧化石墨烯,每次补充量按照0.1-0.2g/L进行。

[0076] 进一步,镍-石墨烯复合镀层的硬度与配置的氧化石墨烯浓度成正比,氧化石墨烯浓度每增加50mg/L,硬度增加约50-100HV,电镀时可根据设计硬度要求,调整氧化石墨烯的浓度,最后一道镀层时可适当增加石墨烯浓度,确保镀层的表面硬度。

[0077] 进一步的,所述步骤S3中镍饼中的S质量分数为0.015%~0.06%。

[0078] 注释:本专利所述的镍-石墨烯镀层中预镀镍层、镍-石墨烯复合镀层厚度及复合镀层硬度均可以根据需要进行设计,镍-石墨烯复合镀层的硬度也可以按照一定的梯度进行设计。

[0079] 实施例8:连铸结晶器双脉冲电镀镍-石墨烯复合镀层,为了保证结合强度及韧性,镀层分为界面镀镍层和镍-石墨烯复合镀层两部分,总厚度为0.5mm,其中紧邻铜板界面镀镍层厚度为0.3mm,镍-石墨烯复合镀层厚度为0.2mm,要求复合镀层硬度逐渐增高,表面硬度达到800-900HV。具体生产工艺步骤如下:

[0080] (1)首先采用Hummers法批量制备10g/L氧化石墨烯分散液,储存备用。

[0081] (2)基体电镀前处理:连铸结晶器铜板基体依次进行脱脂除油、机械喷砂、电解脱脂除油,固定电镀辅助工装,采用盐酸喷淋活化处理;

[0082] (3)在电镀槽中,配制镍复合电镀液。镍复合电镀液组成:氨基磺酸镍350g/L、氯化镍20g/L、溴化镍4g/L、硼酸30g/L、糖精钠3g/L、烯丙基磺酸钠1.5g/L、十二烷基硫酸钠0.6g/L和柔软剂8ml/L。为了增强结晶铜板与复合镀层的结合强度,电镀结晶铜板界面

镀镍层时,暂不添加氧化石墨烯。

[0083] (4)电镀前检测电镀液的表面张力后,根据表面张力检测的结果在电镀前一次性补加十二烷基硫酸钠,使电镀液的表面张力控制在27mN/m。

[0084] (5)电镀结晶铜板界面镀镍层:以结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极,在不含有氧化石墨烯的含镍电镀液镀槽中,用氨基磺酸调节电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制在45±5℃,采用机械泵进行搅拌,脉冲电源为正反波形电流交替的双脉冲电源,脉冲频率为1000Hz,正向脉冲电流密度控制在8A/dm²,正向脉冲时间为100ms,反向脉冲电流密度0.2A/dm²,反向脉冲时间为10ms,正向占空比40%,反向占空比为20%,根据通过电流量控制镀层厚度,镀层厚度达到0.2mm时,自动停止电镀。

[0085] (6)在电镀槽中加入氧化石墨烯溶液,镀液浓度按照100mg/L进行配置,同时补充糖精钠、烯丙基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柔软剂等原料,确保实际浓度达到设定浓度,采用机械泵搅拌20分钟后开始电镀。

[0086] (7)在另外一个钢制容器中,按照2%浓度配置水合肼的水溶液,升温至80-90℃备用。

[0087] (8)电镀镍-石墨烯复合镀层:以结晶器铜板为阴极,镍饼为阳极,在氧化石墨烯浓度为100mg/L的含镍电镀液镀槽中,用氨基磺酸调节电镀液PH值为4.0~5.5,温度控制在45±5℃,电镀过程保持机械泵搅拌,脉冲电源为正反波形电流交替的双脉冲电源,脉冲频率为1000Hz,正向脉冲电流密度控制在8A/dm²,正向脉冲时间为100ms,反向脉冲电流密度0.5A/dm²,反向脉冲时间为10ms,正向占空比40%,反向占空比为30%,根据通过电流量控制镀层厚度,镀层厚度达到25μm时,停止电镀。

[0088] (9)镍-石墨烯复合镀层还原处理:将镍-石墨烯镀层厚度达到25μm的结晶器铜板吊出,吊入配置好的2%浓度水合肼溶液中,在80-90℃温度中反应10分钟后吊出,然后重新吊入电镀槽中,按照步骤(8)工艺进行进一步的电镀,复合镀层总厚度达到50μm时,再吊入水合肼镀槽中还原。

[0089] (10)镍-石墨烯复合镀层达到50μm时,电镀槽中配置的氧化石墨烯一般消耗大部分,需要补充氧化石墨烯溶液。第二次的氧化石墨浓度按照200mg/L进行配置,搅拌10-20分钟后,将结晶器铜板再次调入镀槽中,按照步骤S4和S5循环进行电镀和还原,电镀镀层最后100μm时,电镀槽中的氧化石墨烯浓度控制在400mg/L。配置氧化石墨烯时,前一镀层残留的氧化石墨烯一般按照50mg/L折算,防止配置氧化石墨烯浓度过高,导致镀层硬度过高。具体电镀不同镀层厚度时与氧化石墨烯浓度控制工艺浓度按照下表所示:

[0090]

镀层总厚度	0-0.2 mm	0.25mm	0.30mm	0.35mm	0.40mm	0.45mm	0.50mm
氧化石墨浓度	不添加	100	200	300	350	400	400

[0091]	(mg/L)						

[0092] 上述电镀过程中,除了补充氧化石墨烯浓度外,同时需不断补充糖精钠、烯丙基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柔软剂、水合肼等原料,确保电镀和还原过程中镀液和水合肼的浓度稳定。糖精钠、烯丙基磺酸钠和柔软剂分别按照5g/KAH、20g/KAH以及150ml/KAH的添加量连续添加至规定量。水合肼按照每还原处理100μm的镍-石墨烯镀层,需新补充0.5%水合肼的方式进行补充。

[0093] 电镀完成后,将结晶器铜板在300℃温度下保温3h,进行除氢和去应力处理,保证使用性能。

[0094] 经上述工艺步骤制备的连铸结晶器铜板镍-石墨烯复合镀层,与基体结合力好,镀层致密,外表面硬度高,内层韧性好,表面硬度平均可达892HV,复合镀层表面到结晶器铜板界面的硬度逐步降低,韧性增加,满足结晶器镀层既需要较好的硬度,也要具备较好韧性的要求。同时镀层表面的镍-石墨烯镀层中含有多层石墨烯,具备良好的润滑性,经测量表面的摩擦系数在0.50-0.52左右,较纯镍或者Ni-Co镀层的摩擦系数下降0.10-0.15%,较好解决镀层的耐磨问题。镍-石墨烯复合镀层还显示出较好的抗高温侵蚀能力,石墨烯具有较好的耐高温能力,确保复合镀层在与液态金属接触时,侵蚀速度大幅度降低,镀层使用寿命大幅度提高,经现场试验测试,采用镍-石墨烯复合镀层的结晶铜板镀层,厚度侵蚀速度较传统的纯镍镀层降低36%,连铸结晶器使用寿命提高30%以上,满足生产实践的需要,具有较好的市场推广价值。

[0095] 本专利所述的连铸结晶器铜板的镀层采用的是纯镍+石墨烯镀层,但是采用本专利所述方法及工艺,也可以适用于连铸结晶器铜板的多合金镀层+石墨烯复合镀层的制备,如Ni-Co、Ni-Co-Mn、Ni-Co-Fe等多合金镀层,因此上述的连铸结晶器的多合金镀层+石墨烯复合镀层也属于本专利的保护范围。

[0096] 需要说明的是,上述各技术特征继续相互组合,形成未在上面列举的各种实施例,均视为本发明说明书记载的范围;并且,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。