

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3955933号

(P3955933)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 F 5/00 (2006.01)

C 2 5 F 5/00

C 2 5 D 3/12 (2006.01)

C 2 5 D 3/12 1 O 2

B 2 2 D 11/059 (2006.01)

B 2 2 D 11/059 1 1 O B

請求項の数 32 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-111941

(22) 出願日 平成9年4月14日(1997.4.14)

(65) 公開番号 特開平10-34285

(43) 公開日 平成10年2月10日(1998.2.10)

審査請求日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(31) 優先権主張番号 9604562

(32) 優先日 平成8年4月12日(1996.4.12)

(33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者 591000986

アルセロール フランス

ARCE LOR F r a n c e

フランス国 9 3 2 0 0 サン・ドゥニ

リュ リュイジ シュルビニ 1 アー

5

(73) 特許権者 591197806

ティッセン スタール アクチュエンゲゼル

シャフト

ドイツ連邦共和国 4 7 1 6 6 デュイス

ブルク カイザー-ヴィルヘルム-シュト

ラーセ 1 0 0

(74) 代理人 100092277

弁理士 越場 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケルメッキ段階とニッケル除去段階とを含む銅または銅合金からなる金属連続铸造用鋳型の外側表面の調整方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面へのニッケルメッキ段階と表面からニッケルを除去する段階とを含む、銅または銅合金から成る金属連続铸造用鋳型要素の外側表面の調整方法において、

下記(a)～(d)を特徴とする方法：

(a) 鋳型要素の裸の表面を洗浄する操作、酸化性酸性媒体中での酸洗操作および光沢付与剤を用いた光沢付与操作からなる一連の準備操作によって鋳型要素の裸の表面を準備し、

(b) ニッケルを60～100 g / リットル含むスルファミン酸ニッケル水溶液からなる電解液中に、上記鋳型要素を陰極として配置し、電気メッキによって鋳型要素の裸の表面にニッケルをメッキし、

(c) 鋳型を連続铸造操作で使用した使用後に、ニッケルを60～100 g / リットル、スルファミン酸を20～80 g / リットル含むpHが2以下であるスルファミン酸ニッケル水溶液中に、上記鋳型要素を陽極として配置し、電解によって表面からニッケルの一部または全部を除去し、

(d) 次に、(b)のニッケルメッキを行ってニッケルメッキ層の再生を行う。

【請求項 2】

ニッケルメッキ用電解液のpHを3～4.5に保つ請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ニッケルメッキ用電解液が30～40 g / リットルのホウ酸をさらに含む請求項1または2に

記載の方法。

【請求項 4】

ニッケルメッキ操作を純粋なニッケルより成る少なくとも 1 つの可溶性陽極を用いてを行い、ニッケルメッキ用電解液が塩化物イオンを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ニッケルメッキ用電解液が硫酸マグネシウムを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ニッケルメッキ用電解液が点蝕防止剤を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 7】

点蝕防止剤がアルキルスルフェートまたはアルキルスルホネート等のアニオン界面活性剤である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

陰極の電流密度を  $3 \sim 20 \text{ A / dm}^2$  にしてニッケルメッキ操作を行う請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ニッケルメッキ用電解液を加熱する請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

鋳型要素をニッケルメッキ用電解液に近い温度に加熱する請求項 9 に記載の方法。 20

【請求項 11】

ニッケルメッキ用電解液中に生成する硫酸塩を定期的または連続的に除去する請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

ニッケルメッキ操作中、数分間の作業相と数秒間の休止相とからなる一連の操作を行う請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ニッケルメッキ操作の前に、電解を用いたニッケルメッキ前操作を行って、陰極として配置した鋳型要素上に厚さ数  $\mu\text{m}$  のニッケル層を被着させる請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 14】

電解を用いたニッケルメッキ前操作をスルファミン酸ニッケルとスルファミン酸とをベースにした水溶液からなる電解液中で行う請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

ニッケルメッキ前操作を陰極の電流密度を  $4 \sim 5 \text{ A / dm}^2$  にして行う請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

ニッケルメッキ前操作を「ウッド浴」とよばれる塩化ニッケルと塩酸とをベースとした電解液中で行う請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

洗浄操作の前に鋳型要素表面の光沢付与操作を行う請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項 18】

洗浄操作がアルカリ性媒体中の化学的洗浄操作および / または電解洗浄操作である請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

硫酸と過酸化水素との水溶液中で酸洗操作を行う請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

クロム酸溶液中で酸洗操作を行う請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。 50

**【請求項 2 1】**

スルファミン酸溶液中で光沢付与操作を行う請求項 1 ~ 20のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

ニッケル除去用電解液が少なくとも 1 g / リットルの塩化物イオンを含む請求項 1 ~ 21のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

ニッケル除去用電解液が 5 ~ 20 g / リットルの塩化ニッケルを含み、表面からニッケルを完全に除去する請求項 22に記載の方法。

**【請求項 2 4】**

ニッケル除去用電解液が 30 ~ 40 g / リットルのホウ酸を含む請求項 1 ~ 23のいずれか一項に記載の方法。 10

**【請求項 2 5】**

陽極の電流密度を 3 ~ 20 A / dm<sup>2</sup> としてニッケル除去操作を行う請求項 1 ~ 24のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

一定の設定電位でニッケル除去操作を行う請求項 1 ~ 25のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 2 7】**

ニッケル除去操作の前に、残留するニッケル層の一部を機械的操作で除去する請求項 1 ~ 26のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 2 8】**

ニッケル除去用電解液に含まれる銅を断続的または連続的に除去する請求項 1 ~ 27のいずれか一項に記載の方法。 20

**【請求項 2 9】**

鋳型要素が 2 本ロールまたは単一ロール式の連続鋳造ロールのスリーブである請求項 1 ~ 28のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 3 0】**

上記操作の少なくとも一部の操作で、処理溶液を収容したタンク上に水平に設置した心棒にスリーブを取付け、スリーブの一部を処理溶液中に浸漬させ、操作中に心棒を回転させる請求項 29に記載の方法。

**【請求項 3 1】**

スリーブの浸漬されていない部分に処理溶液を吹付ける請求項 30に記載の方法。 30

**【請求項 3 2】**

スリーブの浸漬されていない部分を囲む雰囲気の不活性ガスで不活化する請求項 30に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は金属の連続鋳造方法に関するものである。

本発明は特に、鋼等の金属の凝固が開始する銅または銅合金からなる鋳型壁面の調整（コンディショニング）方法に関するものである。 40

**【0002】****【従来の技術】**

鋼等の金属の連続鋳造では無底の鋳型を用い、鋳型内部に水等を強制循環させて鋳型壁面を冷却する。液体状態の金属は鋳型壁面と接触し、この鋳型壁面上で凝固を開始する。この壁面は短時間のうちに金属から十分に熱を奪うことができるように熱伝導に優れた材料で作る必要がある。そのためには一般には銅またはクロムやジルコニウム等を含む銅合金が適している。

**【0003】**

液体金属と接触する上記壁面はニッケル層で被覆され、その初期厚さは一般に 1 ~ 2 mm 程度である。このニッケル層にはいくつかの役目がある。1つの役目は金属が正しい冶金条 50

件で凝固するように、壁面の熱交換係数を最適値（この最適値は金属が銅と直接接触する場合よりも低い）に調節することにある。凝固が速過ぎると製品表面に欠陥が生じる危険がある。この調節はニッケル層の厚さと構造とを変えることによって行われる。ニッケル層の別の役目は銅の保護層となって過度の温度的または機械的ストレスから銅を保護することにある。

【 0 0 0 4 】

このニッケル層は鋳型の使用中に磨耗するので定期的に再生しなければならない。この再生処理では残った層を完全に除去してから新しい層を被着させる。この再生法は、磨耗した銅壁を全て交換することに比べれば明らかに安くて行うことができる。

【 0 0 0 5 】

鋳型壁面へのニッケル層の被着は鋳造機械の製造段階で非常に重要な段階ではあるが、コスト、使用特性、密着性を最適化することが重要である。特に、鋳造後に圧延を行う必要がない厚さが数mmのストリップ状鉄製品を鋳造するための機械の場合にはこの点が重要である。この機械は現在開発が進められており、互いに反対方向に自転する水平に保持された2本のロールと、各ロールの端部に押圧された2枚の耐火側壁とからなる鋳型とを有している。ロールの直径は1500mm程度であり、現在の試験プラントでは幅は約600～800mmであるが、工業プラントでの生産性から考えて、長期的にはこの幅は1300～1500mm程度にする必要があると思われる。ロールは鋼のコアを有し、その周囲を銅または銅合金のスリーブで取り囲み、コアとスリーブとの間、一般にはスリーブ内に水を循環させてスリーブを冷却する。

【 0 0 0 6 】

ニッケル被覆が必要なのはこのスリーブの外側表面である。しかし、従来の連続鋳造鋳型が平坦な板または管状要素の組立体で構成され、寸法もはるかに小さかったのに比べて、スリーブの形状および寸法の面が従来の連続鋳造鋳型よりはるかにその調整が複雑になるということは容易に理解できよう。鋳造ロールのスリーブの場合には、ニッケルの被着方法の最適化は下記の理由でさらに重要である。

【 0 0 0 7 】

- a) 鋳造後に熱間圧延をしないので、ニッケル被膜の品質が悪いとストリップ表面に欠陥ができ、最終製品の品質に致命的な問題が生じる。
- b) ニッケル層再生時に除去すべきニッケルの量と使用前にスリーブに被着させるニッケルの量がかかなり多くなるため、多量の化学薬品を使用しなければならず、操作コストを最小限に抑えるための最適化が要求される。
- c) さらに、処理の各段階で生じる再利用不可能な固体および液体の副生成物の量および毒性が問題になる。

【 0 0 0 8 】

ニッケル層再生操作の前には、スリーブからニッケルを完全に除去する必要がある。この作業も非常に重要である。すなわち、ニッケル除去を完全に行うことによって、その後に被着されるニッケル層の品質、特にスリーブへの密着性がほぼ決定される。一方、このニッケル除去操作はスリーブの銅を多量に除去しないで行わなければならない。すなわち、スリーブが非常に高価な部品であり、その寿命はできるだけ長くする必要がある。この後者の要求から、ニッケル除去を純粹に機械的な方法で行うことは実質的に不可能である。事実、銅を保護しつつ、それとを同時にスリーブの全表面からニッケルを完全に除去することは機械的方法の精度では不可能である。

【 0 0 0 9 】

一本の回転ロール上に液体金属を被着させてさらに薄い金属ストリップを製造する鋳造方法も提案されている。この場合のロールも鋼のコアと冷却された銅のスリーブとで構成でき、上記のスリーブ表面の調整上の問題点はこのロールでも同じである。

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、定期的にニッケル層を再生する段階を含む、ニッケル層の被着によって

10

20

30

40

50

銅または銅合金から成る金属連続鑄造用鑄型壁面を最適な品質へ調整する、経済的で、汚染が少ない方法を提供することにある。この方法は2本ロールまたは単一ロール式の鑄造機のロールスリーブの調整に特に適している。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記 (a) ~ (d) を特徴とする、表面へのニッケルメッキ段階と表面からニッケルを除去する段階とを含む、銅または銅合金から成る金属連続鑄造用鑄型要素の外側表面の調整方法を提供する：

- (a) 鑄型要素の裸の表面の洗浄操作、酸化性酸性媒体中での酸洗操作および光沢付与操作からなる一連の準備操作で裸の表面を準備し、
- (b) ニッケルを60~100 g / リットル含むスルファミン酸ニッケル水溶液からなる電解液中に鑄型要素を陰極として配置し、電気メッキによって裸の表面にニッケルをメッキし、
- (c) 鑄型を使用した後に、ニッケルを60~100 g / リットル、スルファミン酸を20~80 g / リットル含むpHが2以下であるスルファミン酸ニッケル水溶液中に鑄型要素を陽極として配置し、電解によって表面からニッケルの一部または全部を除去し、
- (d) 必要に応じて上記の準備操作で銅の裸の表面を用意した後、表面に新たにニッケルメッキする。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、ニッケルの被着および除去の両方の操作をスルファミン酸ニッケル  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  を含む浴を用いて電解的な方法で行うものであるということは理解できよう。この浴は優れた耐摩耗性を示すニッケル被膜を銅の上に作るのに特に適していることが分かっている。

さらに、ニッケル除去用電解液をニッケルメッキ用電解液として使用（必要に応じて溶解している銅を除去してから）して再生できるので、スリーブ調整工場から排出される化学物質の量は大幅に減少する。それによってプラントのランニングコストと環境汚染の危険とが大幅に減る。

さらに、スリーブから除去したニッケルはニッケル除去装置のニッケル陰極上に金属状態で回収され、この陰極は鋼製造プラントへ戻すことができる。

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0013】

【実施例】

下記実施例は2本のロール間での金属連続鑄造装置の銅または銅合金からなるロールスリーブの調整方法に関するものであるが、銅または銅合金より成る壁を有する別の種類の鑄型にも容易に適用できるということは明らかである。

一般に、新しいスリーブは銅または銅合金、例えば銅 - クロム (1%) - ジルコニウム (0.1%) 合金で作られ、全体が中空な円筒形をしている。その外径は例えば約 1500mm で、その長さは鑄造しようとするストリップの幅に等しく、約600 ~ 1500mmである。ストリップの厚さは例えば約180 mmにすることができる。しかし、この値はスリーブをロールコアに固定する方法によって局部的に変えることができる。スリーブ内にはチャンネルが形成され、鑄造機械の使用、その内部には水等の冷却液が流される。

【0014】

上記各操作中でのスリーブの取り扱いを容易にするために、先ず最初に、スリーブを心棒に取付ける。この状態で一つの処理ステーションから別のステーションへと運搬される。そして最後にロールコアに取付けられる。ニッケルメッキ / ニッケル除去の各処理ステーションはそれぞれの処理の所定段階を行うのに適した溶液を収容したタンクで構成される。このタンク上には軸線を水平にした心棒が軸線を中心に回転できる状態で設置され、スリーブの下側部分は溶液中に浸漬される。心棒 / スリーブ組立体を回転させることによってスリーブ全体を処理することができる（一般に、スリーブは例えば約10rpmの速度で回転し、1つの処理中に数回回転するということは理解できよう）。溶液から出たスリーブ

10

20

30

40

50

の一部が大気によって汚染または不動態化されるのを防ぐために、処理ステーションの溶液から出た部分に処理溶液を吹付ける装置を設けるのが有効である。そのためにはアルゴン等の不活性ガスを用いて雰囲気の不活化するか、および／またはロールに陰極に防食装置を設けることができる。こうした方法も可能ではあるが、スリーブ全体をタンクに浸漬することによって吹付けや不活化は不要になる。

#### 【0015】

先ず最初に、鋳型の裸のスリーブの表面を磨く機械的準備操作を行うのが好ましい。次に、アルカリ媒体中で化学洗浄を行う。この化学洗浄はスリーブ表面から汚染の原因となる有機物を除去するためのものである。洗浄は約40～70の温度で15分間行い、その後、水洗する。この洗浄に加えて、あるいはこの洗浄の代わりに電解洗浄を行うこともでき、この洗浄で表面品質はさらに向上する。

10

次の段階は、酸化作用のある酸性媒体中での酸洗操作である。この操作の目的は表面酸化物を除去して、スリーブの極めて薄い厚さ分だけを溶解すればよいようにすることにある。そのためには、例えば100 ml / リットルの硫酸水溶液を使用する。この溶液には30%過酸化水素または他の過酸化物を用いて調製した50ml / リットルの溶液を各操作の前に添加する。酸特性と酸化特性とを兼ね備えたクロム酸溶液を使用することもできる。酸化作用を有する酸性媒体を用いたこの酸洗操作は電解液の温度が40～55の場合に最も効果的である。回転中のスリーブ内の冷却路に高温の水を循環させて境界面での温度をこの値に維持するのが有利である。この操作を約5分間継続し、その後、水洗する。

#### 【0016】

20

次に、スリーブ表面の光沢付与(brightening)操作を行う。この操作は表面の不動態化を防ぐために50 g / リットルのスルファミン酸溶液を用いて行うのが好ましい。この操作は室温で行い、約1分間継続する。スルファミン酸溶液を用いて光沢付与操作を行うと、その後のニッケルメッキ浴の汚染を防ぐことができ、有利である。スルファミン酸はニッケルメッキ溶液の主成分である。

上記のニッケルメッキ準備操作の時間は原則として合計30分以内である。

光沢付与操作後のスリーブは洗浄せずにできるだけ迅速にニッケルメッキステーションへ移動させるのが好ましい。すなわち、光沢付与操作後の表面に存在するスルファミン酸膜で表面の不動態化を防止するのが好ましい。

#### 【0017】

30

ニッケルメッキ操作は2段階で行うのが好ましい(しかし、必須ではない)。すなわち、「ニッケルメッキ前操作(pre-nickel plating)」を行ってから、いわゆるニッケルメッキを行う(ニッケルの大部分はこのニッケルメッキで被着される)。このニッケルメッキ前操作の目的はニッケルメッキ前に表面の準備を完了して、できるだけ密着性の高いニッケル被膜を生成させることにある。これはスリーブがニッケルメッキが比較的容易である純粋な銅ではなく、銅-クロム-ジルコニウム合金でできている場合にはより有効である。この合金は不動態化され易く、不動態化はニッケルの密着にとって致命的な欠点になる。このニッケルメッキ前操作はスルファミン酸ニッケル(50～80 g / l)とスルファミン酸(150～200 g / l)とを含む水溶液からなる電解液中に陰極としてスリーブを配置して行う。陰極の電流密度は4～5 A / dm<sup>2</sup>にし、操作の継続時間は4～5分間にする。1つまたは複数の可溶性陽極(ニッケル製)または不溶性陽極(例えばTi / PtO<sub>2</sub> またはTi / RuO<sub>2</sub>)を使用することができる。

40

#### 【0018】

不溶性陽極を使用する場合には、スルファミン酸の加水分解反応を抑制し、従ってニッケルメッキ前操作浴の周期的再生の必要性を低下させるために0.5～1 A / dm<sup>2</sup>の低い陽極電流密度で作業するのが好ましい。ニッケルメッキ前操作の電解液として「ウッド浴(Wood's bath)」とうして知られる塩化ニッケルと塩化水素酸との混合物を使用することもできる。それによって陰極電流密度を約10 A / dm<sup>2</sup>あるいはそれ以上にして作業することが可能になる。しかし、ニッケルメッキ用電解液およびニッケル除去用電解液に近い組成を有するスルファミン酸塩含有ニッケルメッキ前操作電解液を使用することによって工場

50

の管理を単純化することができる。このニッケルメッキ前操作でスリーブ表面上に、厚さ数  $\mu\text{m}$  (例えば  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ) のニッケル層を被着させることができると同時に、内部に残る可能性のある酸着物を除去することができる。

#### 【0019】

次に本来のニッケルメッキを行う。この操作は11%のニッケルを含有するスルファミン酸ニッケルの水溶液をベースにした電解液で行う。この溶液は60~100 g/lのニッケルを含有し、これはほぼ550~900 g/lのスルファミン酸ニッケル溶液に相当する。溶液のpHは3~4.5の間に維持するのが好ましい。4.5以上ではニッケルの析出が観察され、3以下では被着効率が低下する。そのためには30~40 g/lのホウ酸を電解液に添加することができる。このpH範囲で作業を行うことは内部引張応力がほとんど無いニッケル付着物を得る上で好ましい。内部引張応力は付着物の凝集および銅支持体に対する密着性を脅かす。可溶性陽極が純粋なニッケル、例えばチタンより成る陽極バスケットに収容したニッケルボールの場合には、浴に塩化物アニオンを導入する必要がある、塩化物イオンは純粋なニッケルの電解溶解にとって必須である。この目的のためには約6 g/lの塩化マグネシウム  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が好ましい。浴は硫酸マグネシウム (例えば約6 g/lの  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) をさらに含むことができ、それによってより微細なニッケル付着物の結晶を得ることができる。浴に、アニオン界面活性剤等の点腐蝕防止剤(anti-pitting agnt)を添加することもできる。この目的のためにはラウリルスルフェート等のアルキル硫酸塩やアルキルスルホン酸塩が好ましい。50 g/lのラウリルスルフェートが適当な濃度である。

#### 【0020】

浴の流動がない場合には約  $3 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$  の陰極電流密度が必要である。しかし、電解液の内部を攪拌する場合には、電流密度を  $20 \text{ A} / \text{dm}^2$  またはそれ以上に上げることができ、それによってスリーブに接する境界層の再生を向上させ、従って付着速度を加速させることができる。この観点から電解液を加熱することも推奨される。そうすることによってより高い電流密度で作業を行うことが可能になる。しかし、温度は50℃を越えないのが好ましい。これ以上の温度ではスルファミン酸塩の硫酸アンモニウムへの加水分解が大幅に加速され、付着物の品質が損なわれ、硬度が低下し、内部引張応力が見られるようになる。同時に、高温の水を循環させる等でスリーブそのものを浴の温度近くまで加熱することも推奨される。これらの操作を行うことによってニッケル被膜の使用特性とその結晶構造を最適化することができるということが経験的に分かっている。

#### 【0021】

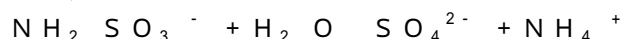
既に述べたように、可溶性陽極はニッケルボールを収容したチタンの陽極バスケットで構成できる (しかし、これに限定されるものではない)。このボールが純粋なニッケルの場合にはニッケルボールの電解溶解を可能にするために浴中に塩化物イオンを存在させる必要があることは既に述べた通りである。腐蝕性の塩化物の存在を避けることが望ましい場合には硫黄または燐を用いて「減極」したニッケルを使用することができる。

#### 【0022】

プラントのタンクはスルファミン酸塩に悪さをしない、好ましくは塩化物へ分解しないプラスチックにするか、プラスチックで被覆された金属で製造する。プラスチック被覆金属材料の場合には、金属部分に陰極防食を施すことが推奨される。同様に、処理浴から発散する蒸気によって腐蝕されたり、迷走電流の原因となる可能性のある金属フレームや他の構造要素もプラスチックで被覆するのが好ましい。

#### 【0023】

既に述べたスルファミン酸塩の硫酸アンモニウムへの加水分解による減少は下記反応に従って起こる：



この反応の結果、浴中に硫酸塩が生じ、この硫酸塩の濃度が約10 g/l以上になるとニッケル付着物の内部引張応が増加する。従って、電解液中の硫酸塩濃度をモニターして、必要な場合にはそれを除去する必要がある。これは硫酸バリウム等の溶解度の低い硫酸塩を沈澱させることによって行われる。バリウムイオンは酸化バリウムやスルファミン酸バリ

10

20

30

40

50

ウムの添加で導入することができる。硫酸バリウムの沈澱物を濾過で除去し、濾液は再びニッケルメッキ用タンクへ導入すればよい。この操作は電解液の使用中にその一部を連続的にサンプリングし、その一部を硫酸塩沈澱用反応器に導入し、濾過した後再びニッケルメッキ用タンクへ戻すことによって行うことができる。

#### 【0024】

電解液はアンモニウムの分解で酸化される傾向がある：



この酸化によって電解液はニッケル除去用のスルファミン酸ニッケル電解液としてリサイクルするのに適したものになる。以下の説明から明らかなように、ニッケル除去操作はニッケルメッキよりも酸性の強い媒体中で行う必要がある。

ニッケルメッキの内部引張応力はいわゆる「交互」電解を行うことによって最小限に抑えることができ、有利である。この「交互」電解は数分間の作業相と、電極への給電を中断する数秒間の休止相とを順次行うものである。

#### 【0025】

スリーブを電解液に完全に浸漬できない場合には、スリーブの浸漬されていない部分に同じ電解液を吹付けるか、浸漬されていない部分を不活性ガスを用いて不活化することが強く推奨される。そうすることによってニッケルメッキしたばかりの表面の不動態化が防止される。この不動態化は被膜の優れた密着性または凝集力にとって有害である。同じ理由によって、ニッケルメッキ前操作とニッケルメッキステーションとの間を移送する際にスリーブへ吹付け操作を行うか、表面を不活化することが推奨される。スリーブに陰極防食を施すこともできる。いずれにせよ、移動はできるだけ迅速に行わなければならない。

#### 【0026】

一定の設定電圧または設定電流密度で作業を行うことができる。電解を電圧約10V、電流密度約  $4 \text{ A / dm}^2$  で行う場合、継続時間を約5～8分にする（スリーブを浴に浸漬する深さに応じて変える）ことによって、厚さ2mmのニッケル付着物を作ることができる。

その後、スリーブを心棒から取外し、必要に応じてショットピーニング、レーザー切削加工、その他任意の方法で所定粗さに刻印する等の方法でニッケル層表面を最終的にコンディショニングする。得られたものは鋳造機で使用するロールのコア上に直ちに取付けることができる。この最終的コンディショニングはスリーブと凝固金属との間の熱交換条件を最適化するために行うものである。

#### 【0027】

ニッケル層は使用中に攻撃や機械的磨耗を受けて次第に消失する。2回の鋳造操作の間にはスリーブ表面を洗浄し、少なくとも時々には磨耗の不均一性を修正するためにニッケル層を軽く切削加工して、スリーブ表面全体の熱機械的挙動の不均一性を無くす必要がある。切削加工時にはスリーブの元の粗さを再現することも重要である。ニッケル層の平均の厚さが所定値、一般には約0.5mmに達した時にはロールの使用を中断してスリーブを取外し、ニッケル除去処理をする。

#### 【0028】

このニッケル除去はニッケル層の再生前に上記方法で行う。そのためにスリーブをスリーブ支持シャフトに再度取り付け、その状態をニッケルメッキ操作中維持する。

ニッケル除去操作はいくつかの方法の中から選択できる。純粋な化学的ニッケル除去が考えられ、それに使用する試薬は銅のコアをあまり攻撃せずにニッケルを溶解させるものでなければならない。そのためには、ジニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム（50g / l）と硫酸（100 g / l）との混合物からなる試薬を使用することができる。この試薬は銅のコアからニッケルを除去するための試薬として既に市販されている。この方法は比較的迅速にできるという利点があり、残留している厚さ0.5mmのニッケル層を約2分間で溶解させることができる。しかし、この試薬は化学的に不安定で、有利なニッケル除去速度を維持するためには頻繁に取替えなければならない。また、この試薬は毒性があるので、ニッケル除去操作の排水は完全に再処理しなければならない、別の処理段階や鋼工業の他の設備等に再循環することはできない。

10

20

30

40

50



## 【0029】

ニッケル除去の別の方法としては、銅とニッケルの標準電位にかなりの差があること（それぞれ標準水素電極に対して 0.3V および - 0.4 V）を利用した電解を利用する経路が考えられる。これはスリーブを構成する銅 - クロム - ジルコニウム合金に対しても好しい。この場合、ニッケルの溶解は適当な電解液中にスリーブを陽極として配置することによって行うことができる。電解液としては一般に銅支持体からニッケルを除去するための硫酸（20～60体積％）とリン酸（10～50体積％）との混合物からなる公知の電解液（フランス国特許第2,535,349号参照）を選択することができる。この電解液は銅を露出した時にスリーブ表面を不動態化してスリーブの銅を大量に消耗することなしにニッケルの電解溶解を起こすことができるという利点がある。しかし、この場合も、この方法の実施にはスリーブのニッケルメッキ／ニッケル除去設備で行われる他の操作に対して適合性のない特別な溶液が必要になるという欠点がある。さらに、この操作は陰極での水素の発生を伴い、この水素の発生はニッケルの被着を妨害する。さらにスラッジが生じ、このスラッジの除去のために操作全体のコストが上昇する。また、この電解液はプラント構造物に対して非常に攻撃性が強いので、プラントの基礎構造を注意深く保護しなければならない。

10

## 【0030】

従って、本発明ではスリーブからのニッケル除去段階をニッケルメッキ用電解液およびブレニッケルメッキ用電解液に類似した組成を有するスルファミン酸とスルファミン酸ニッケルとをベースにした電解液を使用するのが好ましい。それによってスリーブの調整ステーションの材料を大幅に単純化することができる。ニッケル除去浴は、溶解した銅を完全に除去し、組成をごくわずかに修正した後に、ニッケルメッキまたはニッケルメッキ前操作浴として再利用することができる。組成の修正は蒸発した水の補償と、最適 pH 範囲で作業を行うための酸度の低下のために行う。さらに、ニッケルメッキ浴が使用済になり、その組成を再調整する必要が生じた時点で、同じ設備内のニッケル除去浴へ再循環することができる。ニッケル除去浴には単にスルファミン酸を添加するだけでよく、ニッケル含有率はニッケル除去操作中に上昇させることができる。結果として、本発明のスリーブのニッケルメッキ／ニッケル除去設備では再処理を必要とするような排水が大量に発生することはない。従って、材料を大幅に節約することが可能になり、環境への影響が非常に少なくなる。すなわち、材料の流れの管理が十分でないと、使用する製品の種類および発生する副生成物の種類によっては大きな汚染の危険が生じる可能性がある。

20

30

## 【0031】

以上の条件の基に提案されるニッケル除去用電解液は下記組成を有するニッケル含有率が11%の溶液である：

スルファミン酸ニッケル： 550～900 g / l （60～100 g / l のニッケル）

塩化ニッケル： 5～20 g / l （陽極として用いられるスリーブからのニッケルの溶出を容易にし且つ露出した銅の不動態化に貢献する）

スルファミン酸： 20～80 g / l、好ましくは約60 g / l （pHを2以下の値に保持するため）。

ニッケルメッキ浴と同様にホウ酸（30～40 g / l）を含むこともできる。

## 【0032】

温度は40～70 に維持するのが好ましい。そのためにはスリーブ内に高温の水を循環するのが有利である。陽極電流密度は一般に 1～20 A / dm<sup>2</sup> にし、その値は浴を攪拌するかどうかで変わる。操作は、陽極としてのスリーブと基準電極との間に一定の設定電位差を設定して行うか、一定の設定電流密度で行うことができる。しかし、これらの条件下ではニッケル溶解の終了が電流密度の大幅な低下で明確に分かるので、一定の設定電位差で行うのが好ましい。一定の設定電流密度で行う場合にはニッケル溶解の終了を検出するのが難しく、スリーブの銅を深くまで溶解させてしまう危険がある。一定の設定電位差値は浴中の基準電極の位置と所望の溶解速度に応じて選択しなければならない。操作の継続時間も電流強度と使用した電解液の量とで変わる。

40

## 【0033】

50

目安としては  $7 \sim 8 \text{ A / dm}^3$  の電流密度が約  $150 \mu\text{m / 時}$  のニッケル溶解速度に対応し、この値は上記のような非常に酸性度の高い浴を用いた場合の値よりもはるかに大きい。例えば、50% 硫酸 / 50% リン酸の浴では同じ条件でニッケル溶解速度は約  $50 \mu\text{m / 時}$  である。従って、陽極の規定電位値は所望の電流密度が得られるように調整される。電流密度の測定値が大幅に低下した時がニッケルが完全に溶解してスリーブの銅が攻撃されはじめたことを意味する ( $2 \text{ A / dm}^2$  の電流密度は銅の溶解速度にして約  $25 \mu\text{m / 時}$  に相当する)。従って、電解を停止してスリーブの大量溶解を防ぐ必要がある。上記の条件では  $0.5 \text{ m}$  の残留ニッケル層が溶解するのに約 3 時間が必要である。3 時間は短く、それより低い溶解速度にしてより容量の小さい電解浴を使用することもできる。ニッケル除去操作を短縮するためのもう一つの手段はニッケル除去の前に機械的にニッケルを除去することである。この機械的なニッケル除去操作は銅の部分に達すること無しに残留ニッケルの厚さを減少させるものでなければならない。この機械的操作は残留ニッケル層の厚さを均一にし、溶解の開始を局所的に遅らせる原因となる各種の表面不純物 (特に残留金属) が除去されるという利点があり、ある領域がニッケルの溶解中で、別の領域では既に銅の部分が露出しているというような状況を回避することができる。

10

#### 【0034】

さらに、スルファミン酸ニッケル浴中でニッケル除去を行うことによって陰極でニッケルを回収することができると同時に、一定のニッケル濃度の電解液で作業を行うことができる。こうして回収されたニッケルは溶解設備で液体銅への添加元素として使用することができる。上記お強酸の媒体中での電解作用によるニッケル除去操作では残留スラッジを処理してニッケルを回収しなければならず、その操作はコストがはるかに高くなり、複雑である。スルファミン酸塩浴は強酸浴を用いた場合に比べて基礎構造に対する攻撃力がはるかに弱い。

20

#### 【0035】

既に述べたように、ニッケル除去浴中にスリーブ、さらには装置の電氣的接続要素から溶け出す銅の量に応じて、銅を周期的に除去して、浴の不純物を除去する必要がある。この目的はスリーブ上のニッケル付着層の汚染を防ぎ、陰極上に付着するニッケルをより好ましく利用することにある。銅は公知の種々の方法で除去することができ、化学的または電気分解によって断続的または連続的に除去することができる。

#### 【0036】

本発明の別の態様ではスリーブから部分的にニッケルを除去する。そのためには、切削加工や研磨等によってニッケル層の一部を機械的に除去した後に、ごく薄いニッケル層、例えば  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  のニッケル層を上記の電解液中での電解作用で溶解させるのが好ましい。すなわち、スリーブの加工硬化部分が除去され、脱不動態化された表面が得られる。次いで、洗浄せずに表面の不動態化を防ぐためにできるだけ素早くスリーブをニッケルメッキ装置へ移送し、電解ニッケルメッキによって所望の厚さのニッケルを再生する。ニッケルメッキ用電解液が塩化物を含まないことが望まれる場合の電解液中の塩化物イオン濃度は約  $1 \text{ g / l}$  に制限するのが好ましい。この含有率はニッケルメッキ用電解液を過度に汚染させないという必要性と (部分的にニッケル除去したスリーブを洗浄しないために汚染は不可避である)、工業的に適切なニッケル溶解速度を確保するという要望との間の妥協点である。

30

40

#### 【0037】

目安としては  $60 \sim 75 \text{ g / l}$  のスルファミン酸ニッケルと、 $30 \sim 40 \text{ g / l}$  のホウ酸と、 $60 \text{ g / l}$  のスルファミン酸と、 $1 \text{ g / l}$  の塩化物イオン (塩化ニッケルによって供給される) とを含むニッケル除去用浴を 45 で使用した場合、スリーブの 3 分の 1 の高さまで浸漬し、 $1 \text{ A / dm}^3$  の電流密度にした時に  $15 \mu\text{m}$  のニッケルを除去するために電解継続時間は 190 分が必要である。電流密度が  $5 \text{ A / dm}^3$  の場合にはこの所要時間は 38 分になる。このようにニッケルメッキ操作は大幅に短縮され、スリーブの銅表面の処理走査は全て不要になるので、磨耗したスリーブの表面の再調整にかかる時間は上記操作方法に比べてはるかに短縮される。

50

## 【 0 0 3 8 】

本発明は2本ロールまたは単一ロールを用いて鋼を連続鋳造するためのプラントのロールのスリーブの調整で利用することができるが、他の任意の形状および寸法を有する銅または銅合金の壁面を備えた鋳造鋳型の処理でも使用できるということは明らかである。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジャン - クロード カトンヌ  
フランス国 7 8 1 7 0 ラ セル サン クル アヴニユ アンドレ ギルベール 3
- (72)発明者 クリスチャン アレリー  
フランス国 5 7 0 0 0 ロンジュヴィル - レ - メスブルヴァール サン サンフォリエン 9 9
- (72)発明者 レミー ニコル  
フランス国 5 7 1 3 0 ジュシー リュ ポルト サン カテリーヌ 1 9
- (72)発明者 ジェラルド レゾン  
フランス国 5 8 0 0 0 ヌヴェール リュ ドゥ ラ パルシュミネリ 1 ビス

審査官 馳平 憲一

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 0 7 5 4 4 7 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 0 3 3 0 4 6 ( J P , A )  
特開昭 5 7 - 0 1 9 1 2 8 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 4 7 9 0 0 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 5 7 0 0 0 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 1 1 6 1 9 1 ( J P , A )  
特開昭 5 1 - 0 6 6 2 3 8 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 1 6 0 1 4 5 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 1 4 5 2 4 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C25F 1/00-7/02

C25D 3/12