(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 683 832**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 14309**

(51) Int Cl[5] : C 23 F 1/28

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 20.11.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 21.05.93 Bulletin 93/20.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : SOLLAC* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Mysson Christine et Catonne Jean-Claude.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Cabinet Lavoix.

(54) Procédé de décapage de matériau en acier doux et notamment de tôles, bain et installation de décapage.

(57) L'invention a pour objet un procédé de décapage en continu d'un matériau en acier doux, notamment de tôles, consistant à éliminer la calamine formée lors d'une opération de transformation à chaud en immergeant ledit matériau à une température déterminée dans un bain de décapage comprenant un mélange acide sulfurique/acide chlorhydrique et des ions Fe (II), caractérisé en ce qu'on détermine un couple de concentration A en acide sulfurique et de concentration B en acide chlorhydrique, procurant un temps de décapage optimal, pour au moins une concentration en ions Fe (II) et au moins une température déterminées, le temps de décapage optimal étant obtenu comme une réponse optimisée par la méthode du simplex, en comparant les valeurs du temps de décapage obtenues, pour des valeurs successives de A et B, A et B considérées comme des variables, tandis que la concentration en ions Fe (II) et la température sont constantes.

L'invention a également pour objet un bain de décapage ainsi qu'une installation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

FR 2 683 832 - A1

La présente invention concerne un procédé de décapage en continu d'un matériau en acier doux et notamment de tôles, réalisé après une opération de transformation à chaud, et consistant à éliminer de la surface du matériau une couche d'oxydes appelée calamine, formée lors de la transformation à chaud, en immergeant ledit matériau dans une solution de décapage composée d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique et d'une quantité déterminée d'ions fer (II).

Dans des opérations de décapage d'un matériau tel qu'une tôle d'acier élaborée sous forme d'une bande, et provenant d'une usine de production dite "usine à chaud", la tôle est soumise à un traitement chimique qui consiste à éliminer de sa surface la couche d'oxyde formée lors de son refroidissement après un laminage à chaud.

Le traitement chimique de décapage s'effectue couramment par défilement en continu des bandes de tôle dans des bains d'acide sulfurique et/ou chlorhydrique.

Les tôles décapées dans l'acide sulfurique ont une surface d'aspect grisâtre, celles décapées en milieu chlorhydrique sont blanches, d'un aspect apprécié par les utilisateurs, le temps de décapage par une solution d'acide chlorhydrique pouvant être deux fois plus court qu'avec une solution d'acide sulfurique.

Dans l'art antérieur lorsqu'on utilisait des bains de décapage contenant un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, on réduisait le temps de décapage par rapport à l'utilisation de l'un ou l'autre acide seul.

Le but de l'invention est d'améliorer la capacité de production d'une ligne de décapage d'acier doux en optimisant la diminution du temps de décapage dans un

bain comprenant une solution d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, et des ions Fe(II), en agissant sur la composition du bain et en contrôlant la température de celui-ci.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de décapage en continu d'un matériau en acier doux, notamment de tôles, consistant à éliminer la calamine formée lors d'une opération de transformation à chaud en immergeant ledit matériau à une température déterminée dans un bain de décapage comprenant un mélange acide sulfurique/acide chlorhydrique et des ions Fe(II), caractérisé en ce qu'on détermine un couple de concentration A en acide sulfurique et de concentration B en acide chlorhydrique, procurant un temps de décapage optimal, pour au moins une concentration en ions Fe (II) et au moins une température déterminées, le temps de décapage optimal étant obtenu comme une réponse optimisée par la méthode du simplex, en comparant les valeurs du temps de décapage obtenues, pour des valeurs successives de A et B, A et B considérées comme des variables, tandis que la concentration en ions Fe(II) et la température sont constantes.

L'invention a également pour objet un bain de décapage comprenant une concentration en acide sulfurique et une concentration en acide chlorhydrique déterminées par le procédé selon l'invention.

On trouve ainsi qu'un temps de décapage minimum est obtenu pour une solution ayant la composition suivante :

H_2SO_4 : [230 - 140] g/l

HCl : [150 - 210] g/l

Fe(II): [40 - 80] g/l

pour une température comprise entre 50 et 90° C.

La concentration en acide chlorhydrique est de préférence comprise dans un intervalle [150 - 200] g/l.

La description qui suit et les figures annexées permettront de mieux comprendre l'invention.

Sur ces figures :

- la figure 1 présente dans un plan de concentration en acide sulfurique et chlorhydrique quatre couples de concentrations A et B, et le temps de décapage mesuré correspondant.

- la figure 2 est une caractéristique de l'évolution obtenue par la méthode du simplex dans un plan de concentrations A et B, à partir de trois points P_1, P_2 et P_3 définis par trois couples de concentrations A et B.

- la figure 3 est une droite représentant dans un plan de concentrations A et B la composition optimale d'une solution de décapage selon l'invention contenant respectivement 0, 40, 60 et 80 g d'ions Fe(II) par litre de solution.

La méthode du simplex est une procédure de calcul utilisée lorsqu'on se trouve en présence d'un nombre élevé de variables, ne permettant plus de calculer de manière simple tous les états du phénomène.

En procédant par itération, elle permet de minimiser une fonctionnelle linéaire (de la forme $a_1y_1 + \ldots + a_ky_k$) par rapport à $y = \{y_1, \ldots, y_k\}$, lorsque $y_1, \ldots, y_k$ vérifient des égalités ou des inégalités linéaires.

Un simplex est ainsi défini par k + 1 points où k représente le nombre de facteurs considérés. Ces points sont choisis équidistants d'un point central.

Les inventeurs ont eu l'idée d'appliquer la méthode du simplex en fixant k = 2, ce qui leur a permis d'utiliser une méthode graphique à deux dimensions définissant des triangles équilatéraux et en procédant par itération à partir des sommets du triangle pour obtenir un point supplémentaire et en faisant évoluer la

figure obtenue de façon à se diriger progressivement par le choix de sommets successifs vers un optimum recherché.

Comme représenté sur le graphe de la Fig. 1, on a défini deux facteurs A et B (k = 2) qui sont respectivement les concentrations d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique de la solution.

On a défini quatre points correspondant à quatre couples A/B que l'on a reportés dans le plan de concentration défini en coordonnées par les concentrations A et B et l'on a déterminé les temps de décapage correspondants aux quatre couples.

Le plan d'expérimentation a été établi en considérant que la réponse peut être définie par une équation du type $y = yo + aA + bB + cA.B$, y définissant le temps optimal de décapage et le terme A.B correspondant à l'interaction entre les facteurs A et B ou, en d'autres termes à l'effet de "synergie" éventuel pouvant être attribué au fait que la solution de décapage consiste en un mélange de deux acides interagissant l'un sur l'autre.

Les termes a, b et c sont des coefficients différentiels déterminés selon l'algorithme de Yates.

D'après les résultats de la fig. 1 on établit une équation qui est :

$$y = 6,14 + 1,15\ A + 1,33\ B + 0,28\ AB$$

et s'interprète de la manière suivante :

- le temps de décapage moyen est de 6,14,
- dans les bains comprenant un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, une augmentation des concentrations de chacun des deux composés entraîne une diminution du temps de décapage,
- la concentration en acide chlorhydrique a une plus grande influence que la concentration en acide sulfurique sur le temps minimum de décapage, et
- l'interaction des deux facteurs A et B est

négligeable.

La Fig. 2 représente le graphe d'une évolution possible du simplex dans le cas de deux facteurs A et B correspondant respectivement aux concentrations d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique pour une concentration donnée d'ions Fe(II) et une température donnée.

Les points 1 à 12 ont été obtenus en recherchant à partir d'un triangle équilatéral de départ défini par ses sommets P_1, P_2 et P_3, le sommet symétrique de P_1, P_2 ou P_3 donnant un temps minimal de décapage (point 1) et en procédant à partir du point 1 de la même manière pour déterminer les points suivants.

On s'aperçoit qu'à partir d'un certain nombre d'itérations on retombe sur un sommet déterminé précédemment en tournant autour d'un point central qui est le point 8 sur l'exemple représenté à la Fig. 2, le point 8 ainsi déterminé correspondant au temps de décapage optimal. Les coordonnées correspondant au point 8 permettent de définir les couples de concentrations A (H_2SO_4) et B (HCl) correspondants pour une concentration en ions Fe(II) donnée et une température donnée.

Il a été obtenu par la méthode du simplex une suite d'optimisation du temps de décapage en fonction de différentes concentrations en ions Fe (II) de 0, 40, 60 et 80 g/l.

Le tableau I représente les concentrations en acides correspondant à un temps de décapage optimal pour des concentrations en ions Fe (II) de 0, 40, 60 et 80 g/l.

TABLEAU I

Concentrations en acides correspondant à un temps de décapage optimal pour différentes teneurs en ions Fe (II)

Concentration en ions Fe (II)		Concentration en acide sulfurique		Concentration en acide chlorhydrique	
(g/l)	moles/l	(g/l)	moles/l	(g/l)	moles/l
0	0	338	6,9	156	4,3
40	0,7	175	3,6	203	5,5
60	1,1	166	3,4	206	5,6
80	1,4	132	2,7	203	5,5

Pour chaque solution optimisée, dont on note la composition de la façon suivante : (H_2SO_4, HCl, Fe(II)), les temps de décapage correspondants, l'acidité totale et la teneur en $FeSO_4$, $7H_2O$ sont regroupés dans le tableau II.

TABLEAU II

Compositions optimales des bains (g/l)	Temps de décapage (s)	acidité totale (moles/l)	teneur en sulfate (moles/l)
(338,156,0) 1	66	11,2	3,4
(175,203,40) 2	68	9,1	2,5
(166,206,60) 3	60	9	2,8
(132,203,80) 1	61	8,3	2,8

Comme représenté sur la figure 3, la représentation dans le plan de coordonnées A, B des compositions optimales des bains 1 - 2 - 3 - 4 - contenant 0, 40, 60 et 80 g/l d'ions Fe(II) est, aux incertitudes de mesures près, une droite, définissant l'isotherme 50°C.

Plus la teneur en ions Fe est élevée, plus la concentration en acide sulfurique diminue et plus la concentration en acide chlorhydrique augmente. Les temps minimum de décapage obtenus sont tous proches de 65 s quelle que soit la concentration en ions Fe.

Pour les quatre compositions optimales définies (correspondants respectivement aux points 1, 2,

3 et 4) les valeurs d'acidité libre sont voisines l'une de l'autre, de même que les teneurs en ions sulfates comme cela apparaît au tableau II.

A partir de ces constatations, on peut déduire sur l'isotherme 50°C, les concentrations optimales en acides chlorhydrique et sulfurique d'un bain de décapage contenant les deux acides, pour une teneur en fer donnée.

Dans un autre essai de détermination de l'optimum de la température de décapage et cela pour une température de 80°C et une teneur en fer de 60 g/l, le temps de décapage minimum obtenu selon la méthode d'expérimentation du plan simplex est de 28 s pour un bain de composition :

$[H_2SO_4]$ = 193 g/l

[HCl] = 193 g/l

Le point (5) ainsi défini reporté sur la figure 3, se situe sur la droite de l'isotherme 50°C. L'acidité de cette solution est de 9,2 eq/l, sa teneur en sulfate de 3,0 mol/l, soit des valeurs identiques à celles des solutions optimales de l'isotherme 50°C.

Une élévation de température de 30°C de (50 à 80°C), pour une teneur en ions Fe (II) de 60 g/l autorise par conséquent une diminution du temps optimal de décapage de 30 s.

En conclusion, un bain constitué d'un mélange des deux acides a permis d'atteindre un temps de décapage de 28 s pour une température inférieure à celles des bains connus de l'un ou l'autre des deux acides, c'est-à-dire 100°C pour H_2SO_4 seul et 85°C pour HCl seul, tout en assurant un aspect de la tôle semblable à celui obtenu par décapage dans une solution d'acide chlorhydrique seul.

Ainsi, plus la concentration en ions Fe est élevée, plus la quantité d'acide sulfurique diminue et celle d'acide chlorhydrique augmente.

Ceci signifie que pour une application sur ligne industrielle, le premier bac qui contient peu de fer sera composé d'une quantité d'acide sulfurique plus importante et d'acide chlorhydrique moins élevée que le dernier bac qui a une concentration en fer supérieure.

REVENDICATIONS

1. Procédé de décapage en continu d'un matériau en acier doux, notamment de tôles, consistant à éliminer la calamine formée lors d'une opération de transformation à chaud en immergeant ledit matériau à une température déterminée dans un bain de décapage comprenant un mélange acide sulfurique/acide chlorhydrique et des ions Fe (II), caractérisé en ce qu'on détermine un couple de concentration A en acide sulfurique et de concentration B en acide chlorhydrique, procurant un temps de décapage optimal, pour au moins une concentration en ions Fe (II) et au moins une température déterminées, le temps de décapage optimal étant obtenu comme une réponse optimisée par la méthode du simplex, en comparant les valeurs du temps de décapage obtenues, pour des valeurs successives de A et B, A et B considérées comme des variables, tandis que la concentration en ions Fe(II) et la température sont constantes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de décapage optimal est obtenu graphiquement dans un ensemble géométrique de k + 1 points d'un espace à k = 2 dimensions, k représentant le nombre de variables A et B.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que les concentrations A et B assurant un temps optimal de décapage sont comprises entre 230 et 140 g/l pour A et 150 à 210 g/l pour B, pour une température comprise entre 50 et 90°C et une concentration en ions Fe (II) comprise entre 40 et 80 g/l.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration B est comprise entre 150 et 200 g/l.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour une

température donnée, on définit un isotherme de temps de décapage optimal à partir duquel on déduit pour une concentration en Fe(II) donnée un couple de concentrations A et B.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'isotherme de temps de décapage optimal est une droite.

7. Bain de décapage, caractérisé en ce qu'il comprend une concentration en acide sulfurique A et une concentration en acide chlorhydrique B déterminées par le procédé défini à l'une des revendications 1 à 6.

8. Bain de décapage selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend :

- de 230 à 140 g/l d'acide sulfurique,
- de 150 à 210 g/l d'acide chlorhydrique, et
- de 40 à 80 g/l d'ions Fe (II) pour une

température comprise entre 50 et 90°C.

9. Bain de décapage selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend de 150 à 200 g/l d'acide chlorhydrique.

10. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un bain de décapage.

11. Installation selon la revendication 10, caractérisé en ce que le bain de décapage est compris dans plusieurs bacs dans lesquels est immergé successivement le matériau à décaper, la concentration en acide sulfurique décroissant du premier au dernier bac, alors que la concentration en acide chlorhydrique augmente du premier au dernier bac.

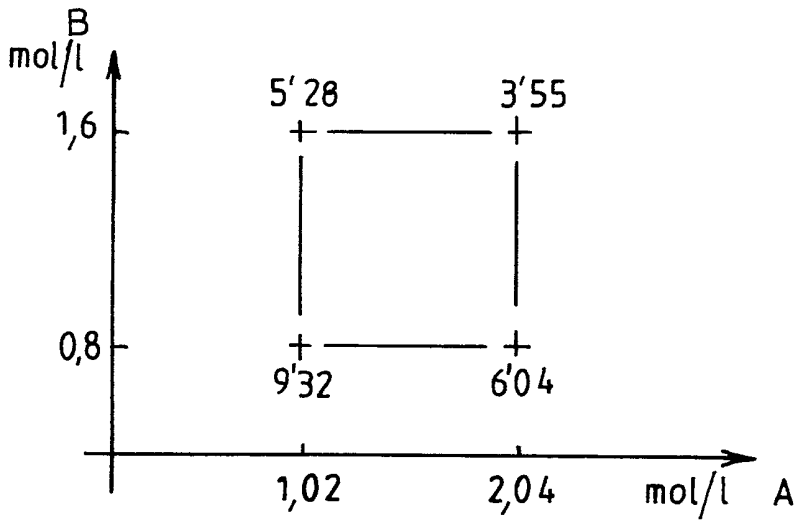

B
mol/l
1,6
0,8
5'28
3'55
9'32
6'04
1,02
2,04
mol/l
A

FIG. 1

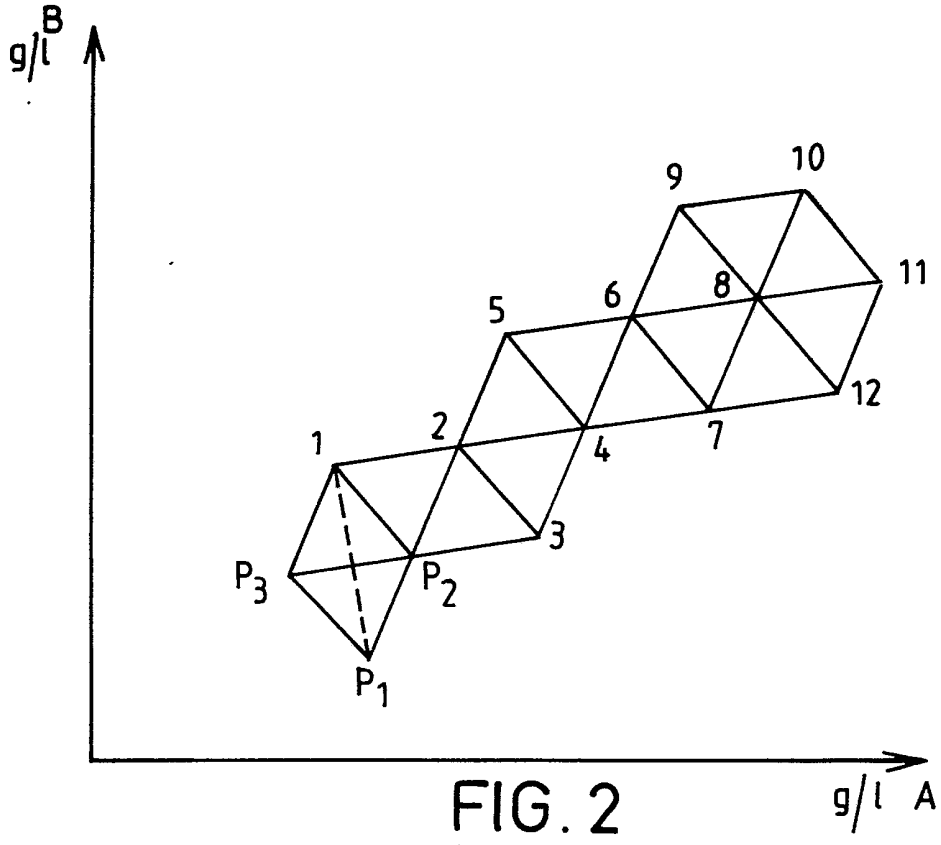

g/l
B
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
P1
P2
P3
g/l
A

FIG. 2

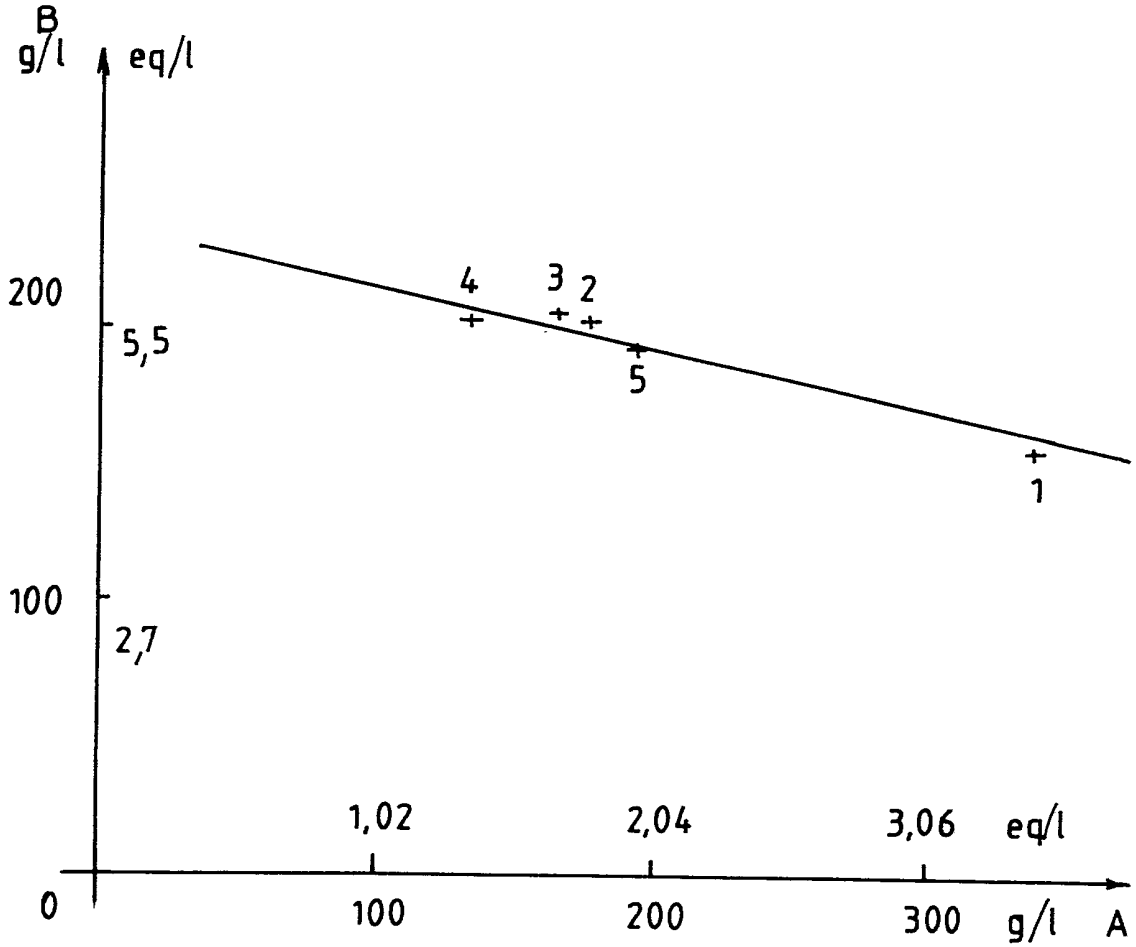


FIG. 3

2683832

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FR 9114309
FA 466967

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
A	EP-A-0 047 724 (BOLIDEN AKTIEBOLAG) * page 2, ligne 35 - page 3, ligne 17; revendications 1-4 *	1,10
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8533, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-202143 & SU-A-1 135 807 (SHULGA D. F.) 23 Janvier 1985 * abrégé *	1
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8750, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-354794 & SU-A-1 310 773 (KUZNT METAL COMPLEX) 15 Mai 1987 * abrégé *	
A	US-A-3 074 277 (HILL U. T.)	
A	GB-A-1 362 910 (IBM)	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C23G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
17 AOUT 1992	TORFS F.M.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)