ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1011708A6

NUMERO DE DEPOT : 09800033

Classif. Internat. : C23G

Date de délivrance le : 07 Décembre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 16 Janvier 1998 à 10H00 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES-CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif-Vereniging zonder winstoogmerk
rue Montoyer 47, B-1000 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : FUDALI Stéfan, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES A.S.B.L., Rue Ernest Solvay, 11 - B 4000 LIEGE.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE DECAPAGE EN BAIN DE SEL FONDU.

INVENTEUR(S) : Lamberigts Marcel, rue de l'Université 37/041, B-4000 Liège (BE);
Servais Jean-Pierre, rue Emile Hallet 11, B-4300 Waremme (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Décembre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de décapage en bain de sel fondu.

Domaine de l'invention.

La présente invention concerne un procédé de décapage en bain de sel fondu de produits en acier, particulièrement d'application dans le cas d'une bande d'acier laminée à chaud.

Etat de la technique.

Le décapage constitue une étape très importante de la chaîne de fabrication des produits sidérurgiques, dans la mesure où il permet de débarrasser la surface du produit de la couche de calamine créée lors d'un traitement à chaud comme le laminage à chaud, la préparant ainsi adéquatement au laminage à froid, au recuit et aux opérations de finition. Classiquement, le décapage est pratiqué en milieu acide à base aqueuse, les "liqueurs" de décapage étant la plupart du temps constituées au départ d'acide chlorhydrique, et plus rarement, d'acide sulfurique.

Le décapage a pour objectif la dissolution des oxydes présents sur la surface du produit en acier et peut en fait être présenté comme un processus électrochimique, comportant une réaction cathodique de réduction des oxydes, combinée à un dégagement d'hydrogène, qui conduit à un bullage capable de décoller les couches extérieures d'hématite (Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4), moins bien attaquées que la wustite (FeO) sous-jacente; l'ensemble étant régi par les équations suivantes:

$$FeO_x + 2\,x\,H^+ + 2\,x\,e^- \rightarrow Fe + x\,H_2O$$

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$$

$$2\,H_{ads} \rightarrow H_2\uparrow$$

Cette réaction cathodique s'accompagne d'une réaction anodique de dissolution du fer métallique pouvant avoir pour conséquence un effet nocif de surdécapage par la réaction suivante:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$$

Le phénomène précité entraîne que les liqueurs de décapage doivent contenir un inhibiteur adéquat pour minimiser le surdécapage et bloquer la réaction de dégagement d'hydrogène qui pourrait conduire à des problèmes de fragilisation de l'acier, par absorption dans le volume:

$$H_{ads} \rightarrow H_{abs}$$

Cet inhibiteur est généralement un composé organique (alcool insaturé, aldéhyde, etc...) contenant souvent de l'azote (amine, etc...), du soufre (dibenzylsulfoxyde, etc...) et il s'en suit que sa gestion est assez délicate tant au niveau opérationnel de fonctionnement (par exemple le maintien d'une concentration stable dans le temps) que dans le contexte des mesures de protection de l'environnement.

En outre, les ions ferreux présents dans la liqueur peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et conduire à la formation d'hydroxydes ferriques largement insolubles, qui compromettent le bon déroulement de l'opération de décapage:

$$4\ Fe^{2+} + 4\ H^{+} + O_2 \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

Pour être suffisamment rapide et efficace, cette dernière doit être conduite à chaud (typiquement 60 °C - 80 °C), dans des conditions d'hydrodynamique adéquates (vitesse relative de la liqueur, etc...).

Récemment, on a même pensé à l'activer par l'emploi d'ultra-sons ou par un traitement à l'induction de la bande à décaper.

En tout état de cause, le décapage classique implique la mise en oeuvre de matériaux spéciaux pour le confinement des liqueurs et le développement d'une procédure de traitement et de recyclage des acides usés.

Présentation de l'invention

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de décapage d'une bande d'acier qui permet d'éviter les inconvénients précités, tout en assurant le nettoyage adéquat de la bande métallique en mouvement.

Conformément à la présente invention, un procédé de décapage d'une bande d'acier est caractérisé en ce qu'on fait passer ladite bande dans un bain de sel fondu, tels que des oxydes de sodium ou des borates, de préférence l'opération de décapage de l'invention est intégrée dans un processus en ligne continu.

Il va de soi que la notion "bain de sel fondu" n'est en aucun cas restrictive à un bain composé d'un seul sel mais englobe aussi celle d'un bain constitué d'un mélange de plusieurs sels.

Le décapage en bain de sel fondu est une solution fort intéressante à plus d'un point de vue, puisqu'il permet:

- de s'affranchir des problèmes de gestion des liqueurs de décapage (teneurs en inhibiteur, en surfactant, contrôles d'acidité, recyclage, etc...);
- d'éviter les problèmes liés au dégagement d'hydrogène, affectant l'efficacité du procédé et risquant de fragiliser l'acier;
- d'éviter tout problème de surdécapage;
- de simplifier le choix des matériaux de confinement des réactifs de décapage, etc.

Le décapage en bain de sel fondu offre en outre de nombreux moyens de contrôle tels que la nature du sel et la température du bain en régime.

Suivant une modalité de mise en oeuvre du procédé de la présente invention, on régule la température du bain de sels fondus, d'une part en fonction des caractéristiques physiques de la bande lors de son entrée dans ledit bain, telles que sa température et sa vitesse de passage, et d'autre part en fonction des caractéristiques et/ou des propriétés physiques que l'on souhaite constater sur la bande après décapage.

Il va de soi que la notion précitée de régulation de la température du bain englobe aussi bien une action directe telle que le chauffage direct ou le refroidissement direct du bain, qu'une action indirecte liée à un changement d'un ou de plusieurs paramètres du procédé, comme par exemple la température de la bande à son entrée dans le bain ou sa vitesse de passage, qu'une combinaison des deux modes d'action précités.

Suivant une modalité de mise en oeuvre préférentielle du procédé de la présente invention, on soumet la bande d'acier lors de son passage dans le bain de sels fondus à une polarisation cathodique.

La modalité précédente a pour avantage d'accélérer les réactions de nettoyage et donc de réduire le temps de séjour de ladite bande dans le bain de sels fondus. En outre, cette polarisation cathodique n'entraîne aucun inconvénient car la seule réaction cathodique à attendre à la surface de la bande est la réduction des oxydes, alors que la réaction anodique correspondante (sur la contre-électrode) se limite à un dégagement d'oxygène.

Des essais effectués dans un bain de Na_2O à 300°C, ont montré qu'il est possible d'éliminer, par simple immersion de 10 à 20 secondes, toute la couche de calamine d'une éprouvette prélevée d'une bande laminée à chaud et soumise à un refroidissement accéléré.

La polarisation cathodique de l'éprouvette permet d'accélérer le processus dès que la couche de calamine a été suffisamment chauffée pour en augmenter la conductivité électrique. On assiste alors au dépôt électrolytique de sodium, qui n'adhère pas à la surface de l'échantillon et remonte à la surface libre pour s'y faire oxyder.

Dans les deux cas de figure, la surface de l'échantillon décapé est blanche et brillante, sans aucune trace de surdécapage.

Il convient toutefois de noter que la température de travail constitue un paramètre important de la viabilité économique du traitement, puisque le bain fondu doit être maintenu à une température adéquate dite de régime et que cela n'est possible que par l'apport de chaleur extérieure.

Suivant une autre modalité de mise en oeuvre préférentielle du procédé de la présente invention, on applique le traitement de décapage à une bande d'acier qui sort d'un traitement à chaud, de préférence un laminage à chaud ou un traitement thermique continu.

Suivant encore une autre modalité de mise en oeuvre préférentielle du procédé de la présente invention, on régule la température d'une bande d'acier à la sortie d'un traitement à chaud de manière telle que la chaleur sensible rémanente de ladite bande à son entrée dans l'opération de décapage par passage dans un bain de sels fondus soit suffisante pour y apporter l'énergie nécessaire à maintenir la température dudit bain à une valeur égale ou supérieure à celle de son fonctionnement en régime.

On peut donc imaginer d'imposer le décapage sous sel fondu à la sortie du laminoir à chaud, pour autant que le refroidissement final, après décapage, puisse être effectué sous protection efficace contre la réoxydation.

Une autre méthode acceptable serait de l'imposer à la sortie d'un traitement thermique continu, effectué suffisamment tard dans le processus de traitement de ladite bande d'acier pour éviter toute reprise d'oxygène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de décapage d'une bande d'acier caractérisé en ce qu'on fait passer ladite bande dans un bain de sel fondu.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de décapage de l'invention est intégrée dans un processus en ligne continu.

3. Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le bain contient des oxydes de sodium.

4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à3, caractérisé en ce que le bain contient des borates.

5. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on régule la température du bain de sel fondu, d'une part en fonction des caractéristiques physiques de la bande lors de son entrée dans ledit bain et d'autre part en fonction des caractéristiques et/ou des propriétés physiques que l'on souhaite constater sur la bande après décapage.

6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on soumet la bande d'acier lors de son passage dans le bain de sel fondu à une polarisation cathodique.

7. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on applique le traitement de décapage à une bande d'acier qui sort d'un traitement à chaud.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on applique le traitement de décapage à une bande d'acier qui sort d'un laminage à chaud.

9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on applique le traitement de décapage à une bande d'acier qui sort d'un traitement thermique continu.

10. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on régule la température d'une bande d'acier à la sortie d'un traitement à chaud de manière telle que la chaleur sensible rémanente de ladite bande à son entrée dans l'opération de décapage par passage dans un bain de sels fondus soit suffisante pour y apporter l'énergie nécessaire à maintenir la température dudit bain à une valeur égale ou supérieure à celle de son fonctionnement en régime.