

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 541 448 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
16.04.1997 Bulletin 1997/16

(51) Int Cl.⁶: **C23G 1/08**

(21) Numéro de dépôt: **92402999.4**

(22) Date de dépôt: **05.11.1992**

(54) **Procédé de décapage de matériaux en acier en continu sur une ligne de traitement**

Verfahren zum kontinuierlichen Beizen von Stahl-Material in einer Behandlungsstrasse

Method for continuously pickling steel material in a processing line

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT
SE**

(30) Priorité: **07.11.1991 FR 9113752**

(43) Date de publication de la demande:
12.05.1993 Bulletin 1993/19

(73) Titulaire: **USINOR SACILOR**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Paul, Didier**
F-71130 Gueugnon (FR)

• **Henriet, Dominique**
F-78240 Chambourcy (FR)

(74) Mandataire: **Polus, Camille et al**
c/o Cabinet Lavoix
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
BE-A- 507 619 **FR-A- 2 587 369**
GB-A- 2 048 311

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 303**
(C-378)(2359) 16 Octobre 1986

EP 0 541 448 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un procédé de traitement de matériaux métalliques, et plus précisément, de décapage de matériaux en acier en continu sur une ligne de traitement, pouvant comprendre successivement une opération de grenaillage, une opération de préparation, une opération de décapage et une opération de passivation.

Le procédé de décapage peut être mis en oeuvre sur des matériaux métalliques en acier en milieu industriel, avant sortie d'usine, par exemple pour le décalaminage mais aussi par les non-professionnels de la métallurgie pour le nettoyage d'éléments en acier.

Un tel procédé de décapage est connu. Dans une ligne de traitement en continu d'un produit en acier, le procédé de traitement utilisé comporte successivement : une opération de grenaillage, une opération de préparation par décapage électrolytique dans le sulfate de sodium, ou chimique dans un bain de sels fondus de composition déterminée, par exemple : NaOH 90 %, NaNO₃ 9 %, NaCl 1 %, puis une opération de décapage et une opération de passivation.

L'opération de préparation conditionne les couches de calamine pour l'opération de décapage qui dissout lesdites couches. Les bains de décapage sont à base d'acide fluorhydrique avec un oxydant qui est le plus souvent l'acide nitrique mais on peut utiliser avantageusement comme oxydant le peroxyde d'hydrogène. Suit une opération de passivation dans un bain acide, le bain acide généralement utilisé étant l'acide nitrique.

Ce procédé a l'inconvénient d'être polluant, l'opération de préparation générant des composés du chrome au degré d'oxydation +VI, (CrVI), particulièrement toxiques.

En effet, par exemple dans une préparation d'une bande d'acier inoxydable, celle-ci est déplacée dans un bain composé de sulfate de sodium dans une proportion de 180 g/l à 80°C sous une densité de courant de 2A/dm².

Il a été constaté que lors de cette opération l'électrolyse génère la formation de CrVI, dont les composés sont connus pour leur toxicité.

D'autre part, l'opération de décapage faisant usage d'un mélange d'acide nitrique et HF produit également des dégagements de vapeurs d'oxyde ou de dioxyde d'azote particulièrement toxiques, et un relargage de composés nitrés tels que nitrites et nitrates dans les effluents. Si la teneur limite maximale autorisée de nitrates est relativement élevée, celle relative aux nitrites est beaucoup plus faible car les nitrites conduisent à la formation de nitrosamines nocives.

FR-A-2 587 369 décrit un procédé de décapage dans un bain comprenant 10 à 150 g/l d'acide fluorhydrique et des ions Fe³⁺ en une concentration supérieure à 15 g/l, au cours duquel le potentiel redox du bain est maintenu entre 0 et 800 mV.

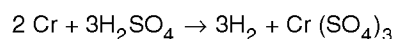
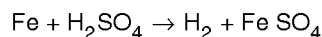
GB-A-2 048 311 décrit un procédé de décapage

dans un bain fluonitrique comprenant de l'acide nitrique, de l'acide fluorhydrique et 0,05 à 5 % en poids d'urée. Ce procédé comprend éventuellement un prédécapage dans une solution d'acide sulfurique à moins de 15 % en poids.

L'invention a pour but de supprimer les nuisances telles que la formation de composés de CrVI, le dégagement de vapeurs nitreuses ou le relargage de composés nitrés décrits ci-dessus, et aussi de réduire le temps de traitement des matériaux.

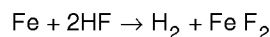
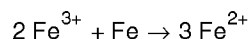
L'invention a pour objet un procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en continu sur une ligne de traitement, comprenant une opération de grenaillage, une opération de préparation, puis au moins une opération de décapage et au moins une opération de passivation, caractérisé en ce que l'opération de préparation est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution d'acide sulfurique de 4 à 10 N à une température supérieure à 50°C, la teneur en métaux étant inférieure à la saturation, et en ce que l'opération de décapage est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution dont la température est comprise entre 40 et 95°C, contenant 1 à 10 % en poids d'acide fluorhydrique, et des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ de façon telle que la concentration en ions Fe³⁺ soit comprise entre 1 et 190g/l, et que le potentiel d'oxydo-réduction soit entre - 200 et + 800 mV, ce potentiel étant mesuré avec une électrode de platine par rapport à une électrode d'Ag/Ag Cl.

Selon l'invention, la dissolution chimique de l'acier dans H₂SO₄ ne permet pas l'oxydation de Cr III en Cr VI, au cours de l'opération de préparation. En effet, les réactions suivantes sont observées :



D'autre part, l'absence d'acide nitrique dans la solution de décapage permet de supprimer tout dégagement d'oxyde ou de dioxyde d'azote ainsi que tout relargage de composés nitrés tels que nitrites et nitrates dans les effluents.

Au cours de cette opération de décapage, le métal de base, Fe, est dissout par les oxydants, principalement Fe³⁺ mais aussi HF, selon les réactions :



Le potentiel d'oxydo-réduction ou REDOX est la différence de potentiel mesurée entre une électrode non corrodable (par exemple en platine) et une électrode de

référence (Ag/AgCl), ces deux électrodes étant immergées dans la solution de décapage. La valeur mesurée permet de caractériser le pouvoir oxydant de la solution de décapage, et de déduire des valeurs de la concentration en Fe^{3+} et de la température de la solution de décapage, celle de la concentration en Fe^{2+} .

De préférence, l'opération de décapage est réalisée par mise en contact des matériaux avec plusieurs solutions successives, et de façon encore plus préférée, avec deux solutions successives.

D'autre part, la solution de décapage a de préférence une concentration en ions Fe^{3+} de 30 g/l, une température de 50°C et un potentiel d'oxydo-réduction entre 100 et 250 mV mesuré avec une électrode de platine par rapport à une électrode d'Ag/AgCl.

L'opération de passivation est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution choisie parmi une solution d'acide sulfurique contenant des ions Fe^{3+} , une solution d'acide phosphorique, une solution de peroxyde d'hydrogène ou une solution d'acide nitrique ou de nitrates de fer.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la solution de préparation a une concentration de 4N en acide sulfurique et une température de 80°C.

Les opérations de préparation, de décapage, de passivation peuvent s'effectuer selon différentes modalités, notamment par immersion, pulvérisation ou arrosage.

L'exemple suivant décrit un mode de réalisation de l'invention.

Exemple

Sur une ligne de traitement en continu, on procède au décapage d'une bande d'acier.

Celle-ci est soumise à un grenaillage préalable, suivi d'une opération de préparation consistant en l'immersion de la bande d'acier consécutivement dans deux bains d'acide sulfurique à une concentration de 4 N, à une température de 85°C, la teneur en métal étant inférieure à la saturation, c'est-à-dire inférieure à 100g/l.

La bande d'acier est ensuite immergée dans deux bains consécutifs de décapage, présentant une concentration de 2 % en poids d'acide fluorhydrique, de 30g/l en ions Fe^{3+} , une température de 50°C et un potentiel d'oxydo-réduction de 180 mV mesuré par rapport à une électrode de platine et une électrode de Ag/AgCl de référence.

Après le décapage, la bande d'acier est traitée pour une passivation dans un bain d'acide nitrique.

La production de Cr VI s'avère inférieure à 0,1 mg par tonne de produit traité, et l'émission de vapeurs nitreuses (N O_x) est nulle.

D'autre part, ce procédé de décapage, d'une grande efficacité permet de réduire le temps nécessaire au traitement des produits d'environ 25 %.

Revendications

1. Procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en continu sur une ligne de traitement, comprenant une opération de grenaillage, une opération de préparation, puis au moins une opération de décapage et au moins une opération de passivation, caractérisé en ce que l'opération de préparation est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution d'acide sulfurique de 4 à 10 N à une température supérieure à 50°C, la teneur en métaux étant inférieure à la saturation, et en ce que l'opération de décapage est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution dont la température est comprise entre 40 et 95°C, contenant 1 à 10 % en poids d'acide fluorhydrique, et des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de façon telle que la concentration en ions Fe^{3+} soit comprise entre 1 et 190 g/l et que le potentiel d'oxydo-réduction soit entre -200 et +800 mV, ce potentiel étant mesuré avec une électrode de platine par rapport à une électrode d'Ag/AgCl.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de décapage est réalisée par mise en contact des matériaux avec plusieurs solutions successives.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'opération de décapage est réalisée par mise en contact des matériaux avec deux solutions successives.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de décapage a une concentration en ions Fe^{3+} de 30g/l, une température de 50°C et un potentiel d'oxydo-réduction entre 100 et 250 mV mesuré avec une électrode de platine par rapport à une électrode d'Ag/AgCl.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de passivation est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution choisie parmi une solution d'acide sulfurique contenant des ions Fe^{3+} , une solution d'acide phosphorique, une solution de peroxyde d'hydrogène ou une solution d'acide nitrique ou de nitrates de fer.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de préparation a une concentration de 4 N en acide sulfurique et une température de 80°C.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les opérations de préparation, de décapage et de passivation sont effectuées par immersion, pulvérisation ou arrosage.

Claims

1. Method of pickling steel materials, particularly continuously on a processing line, comprising a shot-blasting step, a preparation step, then at least one pickling step and at least one passivation step, characterized in that the preparation step is carried out by placing the materials in contact with at least one solution of from 4 to 10 N sulphuric acid at a temperature above 50°C, the metals content being below saturation, and in that the pickling step is carried out by placing the materials in contact with at least one solution the temperature of which is between 40 and 95°C, containing from 1 to 10% by weight of hydrofluoric acid and Fe^{2+} and Fe^{3+} ions such that the concentration of Fe^{3+} ions is between 1 and 190 g/l and that the oxidation-reduction potential is between -200 and +800mV, this potential being measured with a platinum electrode relative to an Ag/AgCl electrode. 5 10 15 20
2. Method according to Claim 1, characterized in that the pickling step is carried out by placing the materials in contact with a plurality of successive solutions. 25
3. Method according to Claims 1 and 2, characterized in that the pickling step is carried out by placing the materials in contact with two successive solutions. 30
4. Method according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the pickling solution has a concentration of 30 g/l of Fe^{3+} ions, a temperature of 50°C, and an oxidation-reduction potential of between 100 and 250 mV, measured with a platinum electrode, relative to an Ag/AgCl electrode. 35
5. Method according to Claim 1, characterized in that the passivation step is carried out by placing the materials in contact with at least one solution selected from a sulphuric acid solution containing Fe^{3+} ions, a phosphoric acid solution, a hydrogen peroxide solution, or a solution of nitric acid or of iron nitrates. 40 45
6. Method according to Claim 1, characterized in that the preparation solution has a sulphuric acid concentration of 4N and a temperature of 80°C. 50
7. Method according to Claim 1, characterized in that the preparation, pickling and passivation steps are carried out by immersion, spraying or sprinkling. 55

Patentansprüche

1. Verfahren für die kontinuierliche Beizbehandlung von einem Stahlwerkstoff in einer Behandlungsstraße, mit den Schritten einer Kugelstrahlbehandlung, einer vorbereitenden Behandlung und anschließend mindestens einer Beizbehandlung und mindestens einer Passivierungsbehandlung, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vorbereitende Behandlung durch Kontaktierung der Werkstoffe mit mindestens einer Schwefelsäurelösung von 4 bis 10 N bei einer Temperatur von über 50° C durchgeführt wird, wobei der Metallgehalt unter dem Sättigungsgrad liegt, und dadurch, daß die Beizbehandlung durch Kontaktierung der Metalle mit mindestens einer Lösung erfolgt, deren Temperatur zwischen 40° C und 95° C liegt, und die 1 bis 10 Gew.-% einer Fluorwasserstoffsäure, sowie Fe^{2+} -Ionen und Fe^{3+} -Ionen enthält, so daß die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen zwischen 1 und 190 g/l liegt, und daß das Potential der Oxidations-Reduktion zwischen -200 und +800 mV liegt, und dadurch, daß dieses Potential mit Hilfe einer Platinelektrode gegenüber einer Ag/AgCl-Elektrode gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beizbehandlung durch Kontaktierung der Werkstoffe mit mehreren sukzessiven Lösungen durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beizbehandlung durch Kontaktierung der Werkstoffe mit zwei sukzessiven Lösungen durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lösung für die Durchführung der Beizbehandlung eine Konzentration von Fe^{3+} -Ionen von 30 g/l, eine Temperatur von 50° C und ein Potential der Oxidationsreduktion zwischen 100 und 259 mV hat, welches mit Hilfe einer Platinelektrode gegenüber einer Ag/AgCl-Elektrode gemessen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Passivierungsbehandlung durch Kontaktierung der Werkstoffe mit mindestens einer Lösung durchgeführt wird, welche aus einer Fe^{3+} -Ionen enthaltenden Schwefelsäurelösung, einer Phosphorsäurelösung, einer Wasserstoffperoxidlösung, einer Stickstofflösung oder einer Eisennitratlösung ausgewählt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lösung für die Durchführung der vorbereitenden Behandlung eine Konzentration von 4 N einer Schwefelsäure und eine Temperatur von 80° C hat.

7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die vorbereitende
Behandlung, die Beizbehandlung und die Passivie-
rungsbehandlung durch Eintauchen, durch Auf-
spritzen oder Besprühen durchgeführt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55