



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92402999.4**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23G 1/08**

㉔ Date de dépôt : **05.11.92**

③① Priorité : **07.11.91 FR 9113752**

④③ Date de publication de la demande :
12.05.93 Bulletin 93/19

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

⑦① Demandeur : **UGINE S.A.**
La Défense 9, 4 Place de la Pyramide
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur : **Paul, Didier**
43, rue de la Convention
F-71130 Gueugnon (FR)
Inventeur : **Henriet, Dominique**
6 Allée des Ecuyers
F-78240 Chambourcy (FR)

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

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

⑤⑦ Procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en continu sur une ligne de traitement, comprenant une opération de grenailage, une opération de préparation, une opération de décapage et une opération de passivation, dans laquelle l'opération de préparation est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution d'acide sulfurique de 2 à 10 N, et dans laquelle l'opération de décapage est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution contenant 1 à 10 % en poids d'acide fluorhydrique, des ions Fe²⁺ et Fe³⁺.

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 pré-

paration, 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.

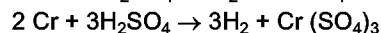
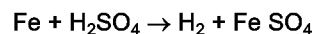
D'autre part, l'opération de décapage faisant usage d'un mélange d'acide nitrique et HF produit également des dégagements de vapeurs d'oxyde ou de dioxyde d'azote particulièrement toxiques, et un relargage de composés nitrés tels que nitrites et nitrates dans les effluents. Si la teneur limite maximale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

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 les temps de traitement des matériaux.

L'invention a pour objet un procédé de décapage

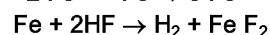
de matériaux en acier, notamment en continu sur une ligne de traitement, comprenant une opération de grenaillage, une opération de préparation, puis au moins une opération de décapage et au moins une opération de passivation, caractérisé en ce que l'opération de préparation est réalisée par mise en contact des matériaux avec au moins une solution d'acide sulfurique de 2 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 Fe³⁺ et de la température de la solution de décapage, celle de la concentration en Fe²⁺.

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 Fe³⁺ 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 Fe³⁺, une solution d'acide phosphori-

que, 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 (NO_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 2 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 concen-

tration 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.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2999

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	FR-A-2 587 369 (UGINE GUEUGNON) * revendications 1,2,4,5,10 * ---	1-5,7	C23G1/08
Y	BE-A-507 619 (PARKER RUST PROOF COMPANY) * revendication A.B * ---	1,4,5,7	
Y	GB-A-2 048 311 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES LIMITED) * revendications 1,11,18; tableau 7 * ---	1,2,3	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 303 (C-378)(2359) 16 Octobre 1986 & JP-A-61 117 291 (NIPPON STEEL CORPORATION) 4 Juin 1986 * abrégé * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C23G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 JANVIER 1993	Examineur LANDAIS A.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)