

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 154 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
15.10.1997 Bulletin 1997/42

(51) Int Cl.⁶: **C25F 5/00, C25D 5/34,
B22D 11/06**

(21) Numéro de dépôt: **97400692.6**

(22) Date de dépôt: **27.03.1997**

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

(30) Priorité: **12.04.1996 FR 9604562**

(71) Demandeurs:
• **USINOR SACILOR
92800 Puteaux (FR)**
• **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft
47166 Duisburg (DE)**

(72) Inventeurs:
• **Catonne, Jean-Claude
78170 La Celle St. Cloud (FR)**

• **Raisson, Gérard
58000 Nevers (FR)**
• **Allely, Christian
57000 Longeville-lès-Metz (FR)**
• **Nicolle, Remy
57130 Jussy (FR)**

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger
USINOR SACILOR,
Direction Propriété Industrielle,
Immeuble "La Pacific",
La Défense 7,
11/13 Cours Valmy,
TSA 10001
92070 La Défense (FR)**

(54) **Procédé de conditionnement de la surface externe en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément d'une lingotière de coulée continue des métaux, du type comportant une étape de nickelage et une étape de dénichelage**

(57) L'invention a pour objet un procédé de conditionnement de la surface externe en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément d'une lingotière de coulée continue des métaux, du type comportant une étape de nickelage et une étape de dénichelage de ladite surface, caractérisé en ce que:

- on réalise une préparation de ladite surface comportant successivement une opération de dégraisage de ladite surface nue, une opération de décapage en milieu acide oxydant de ladite surface nue, et une opération d'avivage de ladite surface nue;
- puis on réalise une opération de nickelage de ladite surface nue par dépôt électrolytique en plaçant ledit

élément en cathode dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse de sulfamate de nickel contenant de 60 à 100 g/l de nickel;

- puis, après utilisation dudit élément, on réalise une opération de dénichelage électrolytique partiel ou complet de ladite surface en plaçant ledit élément en anode dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse de sulfamate de nickel contenant de 60 à 100 g/l de nickel et de l'acide sulfamique à raison de 20 à 80 g/l, et dont le pH est inférieur ou égal à 2;
- puis on réalise un nouveau nickelage de ladite surface, éventuellement précédé d'une préparation de la surface du cuivre mise à nu comme exposé précédemment.

EP 0 801 154 A1

Description

L'invention concerne la coulée continue des métaux. Plus précisément, elle concerne le conditionnement de la surface externe des éléments en cuivre ou en alliage de cuivre des lingotières dans lesquelles on initie la solidification des métaux tels que l'acier.

La coulée continue de métaux tels que l'acier est effectuée dans des lingotières sans fond, aux parois énergiquement refroidies par une circulation interne d'un liquide refroidissant tel que de l'eau. Le métal à l'état liquide est amené au contact des surfaces externes de ces parois et y amorce sa solidification. Ces parois doivent être réalisées en un matériau excellent conducteur de la chaleur, afin qu'elles puissent évacuer suffisamment de calories du métal en un temps réduit. Généralement, on adopte à cet effet le cuivre ou un de ses alliages, contenant par exemple du chrome et du zirconium.

Les faces de ces parois qui sont destinées à être au contact du métal liquide sont revêtues d'une couche de nickel dont l'épaisseur initiale peut atteindre en général 1 à 2 mm. Son rôle est multiple. D'une part, elle permet d'ajuster le coefficient de transfert thermique des parois à une valeur optimale (plus faible que si le métal était mis directement au contact du cuivre) pour que la solidification du métal s'effectue dans de bonnes conditions métallurgiques: une solidification trop rapide provoquerait des défauts à la surface du produit. Cet ajustement est effectué en jouant sur l'épaisseur et la structure de la couche de nickel. D'autre part, elle constitue pour le cuivre une couche protectrice qui lui évite d'être trop sollicité thermiquement et mécaniquement. Cette couche de nickel s'use au fil de l'utilisation de la lingotière. Elle doit donc être restaurée périodiquement par enlèvement complet de l'épaisseur subsistante puis dépôt d'une nouvelle couche, mais une telle restauration coûte évidemment beaucoup moins cher qu'un remplacement complet de parois de cuivre usées.

Le dépôt de cette couche de nickel sur les parois de la lingotière est donc une étape fondamentale dans la préparation de la machine de coulée, et il est important d'en optimiser à la fois le coût, les propriétés d'emploi et les qualités d'adhérence. C'est, en particulier, le cas sur les machines destinées à couler des produits sidérurgiques sous forme de bandes de quelques mm d'épaisseur qui n'ont pas besoin d'être ensuite laminées à chaud. Ces machines, dont la mise au point est actuellement en cours, comportent une lingotière constituée par deux cylindres tournant en sens contraires autour de leurs axes maintenus horizontaux, et de deux plaques latérales en réfractaire plaquées contre les chants des cylindres. Ces cylindres ont un diamètre pouvant atteindre 1500 mm, et une largeur qui, sur les installations expérimentales actuelles, est d'environ 600 à 800 mm. Mais à terme, cette largeur devra atteindre 1300 à 1500 mm pour satisfaire les impératifs de productivité d'une installation industrielle. Ces cylindres

sont constitués par un noyau en acier autour duquel est fixée une virole en cuivre ou alliage de cuivre, refroidie par une circulation d'eau entre le noyau et la virole ou, plus généralement, par une circulation d'eau interne à la virole. C'est la face externe de cette virole qui doit être recouverte de nickel, et on imagine aisément que, du fait de la forme et des dimensions de cette virole, son conditionnement soit plus complexe que celui des lingotières de coulée continue classiques qui sont formées d'un assemblage de plaques planes, ou d'éléments tubulaires, et qui sont de dimensions beaucoup plus réduites. L'optimisation du mode de dépôt du nickel est d'autant plus importante dans le cas des viroles pour cylindres de coulée que:

- du fait de l'absence de laminage à chaud ultérieur, les défauts de surface de la bande qui résulteraient d'une médiocre qualité du revêtement de nickel risquent davantage de s'avérer rédhibitoires pour la qualité du produit final;
- comme les quantités de nickel à déposer sur les viroles avant leur utilisation et à enlever au début de l'opération de régénération de la couche sont relativement importantes, on doit manipuler des volumes de produits chimiques conséquents qu'il faut optimiser pour minimiser le coût de l'opération; se pose également le problème de la quantité et de la toxicité des sous-produits non recyclables liquides et solides résultant des différentes étapes du traitement.

L'opération de dénickelage complet de la virole qui doit précéder la restauration de la couche de nickel est également très importante. D'une part, son bon achèvement conditionne en grande partie la qualité de la couche de nickel qui va être ensuite déposée, notamment son adhérence sur la virole. D'autre part, cette opération de dénickelage doit être effectuée sans consommation très significative du cuivre de la virole qui est une pièce extrêmement onéreuse, et dont la durée d'utilisation doit être prolongée autant que possible. Cette dernière exigence, notamment, exclut pratiquement l'emploi d'une méthode purement mécanique pour ce dénickelage, car sa précision ne serait pas suffisante pour garantir à la fois une élimination totale du nickel et une sauvegarde du cuivre sur l'ensemble de la surface de la virole.

D'autres procédés de coulée visent à couler des bandes métalliques encore plus minces par dépôt du métal liquide sur la périphérie d'un cylindre unique en rotation, qui peut également être constitué d'un noyau en acier et d'une virole refroidie en cuivre. Les problèmes de conditionnement de la surface de la virole qui viennent d'être décrits leur sont aisément transposables.

Le but de l'invention est de proposer une méthode économique et peu polluante procurant une qualité optimale de conditionnement des parois en cuivre ou al-

liage de cuivre d'une lingotière de coulée continue des métaux par dépôt d'une couche de nickel, et incluant également une étape de régénération périodique de cette couche. Cette méthode devrait être particulièrement adaptée au cas du conditionnement des viroles de cylindres pour machine de coulée entre cylindres ou sur un cylindre unique.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de conditionnement de la surface externe en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément d'une lingotière de coulée continue des métaux, du type comportant une étape de nickelage et une étape de dénichelage de ladite surface, caractérisé en ce que:

- on réalise une préparation de ladite surface comportant successivement une opération de dégraissage de ladite surface nue, une opération de décapage en milieu acide oxydant de ladite surface nue, et une opération d'avivage de ladite surface nue;
- puis on réalise une opération de nickelage de ladite surface nue par dépôt électrolytique en plaçant ledit élément en cathode dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse de sulfamate de nickel contenant de 60 à 100 g/l de nickel;
- puis, après utilisation dudit élément, on réalise une opération de dénichelage électrolytique partiel ou complet de ladite surface en plaçant ledit élément en anode dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse de sulfamate de nickel contenant de 60 à 100 g/l de nickel et de l'acide sulfamique à raison de 20 à 80 g/l, et dont le pH est inférieur ou égal à 2;
- puis on réalise un nouveau nickelage de ladite surface, éventuellement précédé d'une préparation de la surface du cuivre mise à nu comme exposé précédemment.

Comme on l'aura compris, l'invention consiste notamment à réaliser le dépôt de nickel aussi bien que son élimination par des méthodes électrolytiques employant toutes deux un bain au sulfamate de nickel Ni $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Il s'est avéré que de tels bains sont particulièrement aptes à la réalisation de dépôts de nickel sur du cuivre présentant des propriétés d'usage élevées. De plus, la possibilité de régénérer l'électrolyte de dénichelage en l'utilisant également comme électrolyte de nickelage (après l'avoir éventuellement épuré du cuivre qui s'y est dissous) limite considérablement la quantité de produits chimiques rejetés par l'atelier de conditionnement des viroles, ce qui va dans le sens d'une diminution sensible des coûts d'utilisation de l'installation et des risques de pollution de l'environnement. De plus, le nickel éliminé de la virole est récupéré à l'état métallique sur la cathode de nickel dans le réacteur de dénichelage. Ladite cathode peut à son tour être recyclée dans l'aciérie.

L'invention va à présent être décrite en détail dans l'une de ses formes de réalisation, appliquée au condi-

tionnement d'une virole en cuivre ou alliage de cuivre de cylindre pour machine de coulée continue de l'acier entre deux cylindres. Mais il est clair que l'exemple décrit pourra aisément être adapté aux cas d'autres types de lingotières à parois en cuivre ou alliage de cuivre.

Classiquement, la virole neuve se présente globalement sous la forme d'un cylindre creux en cuivre ou en alliage de cuivre, tel qu'un alliage cuivre-chrome (1%)-zirconium (0,1%). Son diamètre extérieur est, par exemple, de l'ordre de 1500 mm et sa longueur est égale à la largeur des bandes que l'on désire couler, soit de l'ordre de 600 à 1500 mm. Son épaisseur peut être, à titre indicatif de l'ordre de 180 mm, mais varie localement en fonction, notamment, du mode de fixation de la virole sur le noyau du cylindre qui a été adopté. La virole est traversée par des canaux destinés à être parcourus par un fluide refroidissant tel que de l'eau, lors de l'utilisation de la machine de coulée.

Pour faciliter les manipulations de la virole lors des opérations qui vont être décrites, celle-ci est d'abord montée sur un arbre, et c'est ainsi qu'elle sera transportée d'un poste de traitement à l'autre avant son montage sur le noyau du cylindre. Les postes de traitement de l'atelier de nickelage/dénichelage sont chacun constitués par un bac contenant une solution adaptée à l'exécution d'une étape donnée du traitement, au-dessus duquel on peut placer ledit arbre avec son axe horizontal et le mettre en rotation autour de son axe. On fait ainsi tremper la partie inférieure de la virole dans la solution, et la mise en rotation de l'ensemble arbre/virole permet de réaliser le traitement de l'ensemble de la virole (étant entendu que la virole effectue normalement plusieurs tours sur elle-même au cours d'un même traitement, à une vitesse d'environ 10 tours/mn, par exemple). Sur ces postes de traitement, il peut également être utile, afin d'éviter une pollution ou une passivation par l'atmosphère ambiante de la partie émergée de la virole, de prévoir un dispositif d'arrosage de cette partie émergée avec la solution de traitement. On peut également, à cet effet, envisager d'inertiser l'atmosphère ambiante au moyen d'un gaz neutre tel que de l'argon, et/ou installer un système de protection cathodique du cylindre. Toutefois, si cela est possible, on peut prévoir que ces bacs permettent une immersion totale de la virole, ce qui rend un tel arrosage ou inertage sans objet.

La virole nue subit d'abord, de préférence, une préparation mécanique par polissage de sa surface. Puis on pratique un dégraissage chimique en milieu alcalin, qui a pour fonction de débarrasser la surface de la virole des matières organiques qui peuvent la polluer. Il est réalisé à chaud, à une température d'environ 40 à 70°C pendant une quinzaine de minutes, et suivi d'un rinçage à l'eau. On peut lui substituer, voire lui ajouter, une étape de dégraissage électrolytique qui procurerait une qualité de surface encore meilleure.

L'étape suivante est une opération de décapage en milieu acide oxydant, qui a pour fonction d'ôter les oxydes de surface, en veillant à ne dissoudre qu'une épais-

seur très minime de la virole. On utilise à cet effet, par exemple, une solution aqueuse d'acide sulfurique à 100 ml/l, à laquelle on ajoute avant chaque opération 50 ml/l d'une solution à 30% d'eau oxygénée ou d'une solution d'un autre percomposé. On peut également utiliser une solution d'acide chromique, ce composé présentant à la fois des propriétés acides et oxydantes. Cette opération de décapage en milieu acide oxydant présente une efficacité maximale lorsque la température de l'électrolyte est comprise entre 40 et 55°C. Il est avantageux de maintenir cette température à l'interface par une circulation d'eau chaude à l'intérieur des canaux de la virole en rotation. L'opération dure environ 5 minutes et est suivie d'un rinçage à l'eau.

On réalise ensuite une opération d'avivage de la surface de la virole, de préférence avec une solution d'acide sulfamique à 50 g/l, dans le but d'éviter une passivation de la surface. Cette opération a lieu à température ambiante et dure environ une minute. Le fait d'utiliser, pour cet avivage, une solution d'acide sulfamique permet avantageusement de ne pas polluer par la suite le bain de nickelage, dont, comme on le verra, le sulfamate de nickel est le composant principal.

L'ensemble des opérations préparatoires au nickelage que l'on vient de décrire a une durée totale qui, en principe, n'excède pas 30 minutes. La virole est ensuite transférée aussi rapidement que possible à la station de nickelage sans subir de rinçage, afin de profiter de la présence à sa surface, après l'avivage, d'un film de sulfamate qui la protège de la passivation.

L'opération de nickelage est, de préférence mais pas obligatoirement, effectuée en deux temps: une étape dite de "prénickelage" peut, en effet, précéder l'opération de nickelage proprement dite lors de laquelle l'essentiel du dépôt de nickel est effectué. Le but de ce prénickelage est de parachever la préparation de la surface avant le nickelage, de manière à obtenir un dépôt de nickel aussi adhérent que possible. Il s'avère particulièrement utile lorsque la virole n'est pas en cuivre pur (qui est relativement facile à nickeler), mais en un alliage cuivre-chrome-zirconium qui est davantage susceptible de se passiver, passivation qui défavoriserait l'adhérence du nickel. Cette opération de prénickelage est réalisée en plaçant la virole en cathode dans un bain d'électrolyse consistant en une solution aqueuse de sulfamate de nickel (50 à 80 g/l) et d'acide sulfamique (150 à 200 g/l). La densité de courant cathodique est de 4 à 5 A/dm² et la durée de l'opération est de 4 à 5 minutes. On peut utiliser une ou des anodes solubles (en nickel) ou insolubles (par exemple en Ti/PtO₂ ou Ti/RUO₂). Dans le cas d'utilisation d'anodes insolubles, il est préférable de travailler avec une faible densité de courant anodique, de 0,5 à 1 A/dm², pour limiter la réaction d'hydrolyse de l'acide sulfamique, et donc le besoin de régénérer périodiquement le bain de prénickelage. Il est également envisageable d'utiliser comme électrolyte de prénickelage le bain connu sous le nom de "bain de Wood", qui est un mélange de chlorure de nickel et d'aci-

de chlorhydrique. Il permet de travailler à une densité de courant cathodique de l'ordre de 10 A/dm², voire davantage. Toutefois, l'utilisation d'un électrolyte de prénickelage au sulfamate, de composition proche de celle des électrolytes de nickelage et de dénickelage, permet de simplifier la gestion de l'atelier. Cette opération de prénickelage permet de déposer sur la surface de la virole une couche de nickel de quelques µm d'épaisseur (1 à 2 µm par exemple) tout en enlevant les dépôts acides qui pourraient y subsister.

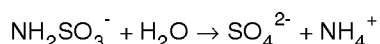
Vient ensuite l'opération de nickelage proprement dite. Elle est conduite dans un électrolyte à base essentiellement d'une solution aqueuse de sulfamate de nickel à 11% de nickel. La solution contient de 60 à 100 g/l de nickel, ce qui correspond à environ 550 à 900 g/l de solution de sulfamate de nickel. Préférentiellement, on maintient le pH de la solution entre 3 et 4,5. Au-dessus de 4,5 on observerait une précipitation du nickel, et en-dessous de 3 on diminuerait le rendement du dépôt. A cet effet, on peut ajouter à l'électrolyte de 30 à 40 g/l d'acide borique. Le travail dans cette gamme de pH est, en outre, favorable à l'obtention d'un dépôt de nickel présentant peu de tensions internes qui menaceraient sa cohésion et son adhérence au substrat en cuivre. Lorsque la ou les anodes solubles sont constituées par du nickel pur, par exemple sous forme de billes contenues dans des paniers anodiques en titane on doit introduire dans le bain des anions chlorure, indispensables à la dissolution électrolytique du nickel pur. Du chlorure de magnésium Mg Cl₂ · 6H₂O à raison d'environ 6 g/l est bien adapté à cet effet. Le bain peut également contenir du sulfate de magnésium (par exemple environ 6 g/l de MgSO₄ · 7 H₂O), qui permet d'obtenir une cristallisation plus fine du dépôt de nickel. Il est aussi conseillé d'ajouter au bain un agent anti-piqûres, tel qu'un tensio-actif anionique. Les alkyl-sulfates, comme le lauryl-sulfate, ou les alkyl-sulfonates conviennent à cet effet. 50 g/l de lauryl-sulfate est une teneur appropriée. On impose une densité de courant cathodique de l'ordre de 3 à 5 A/dm² si on n'intervient pas dans l'hydrodynamique du bain. Mais si on pratique une agitation à l'intérieur de l'électrolyte, cette densité de courant peut être augmentée jusqu'à 20 A/dm² voire davantage, ce qui permet d'améliorer le renouvellement de la couche limite avoisinant la virole, et donc d'accélérer la vitesse de dépôt. De ce point de vue, il est également recommandé de réchauffer l'électrolyte, car on peut ainsi travailler à une densité de courant plus importante. Il est cependant préférable de ne pas dépasser une température de 50 °C, car au-delà l'hydrolyse du sulfamate en sulfate d'ammonium est sensiblement accélérée, et la qualité du dépôt est détériorée: on constate une augmentation de sa dureté et de ses tensions internes. Simultanément, il est conseillé de chauffer la virole elle-même à une température voisine de celle du bain, par exemple en y faisant circuler de l'eau chaude. L'expérience montre qu'en procédant ainsi, on parvient à optimiser les propriétés d'emploi du revêtement de nickel et sa struc-

ture cristalline.

Comme on l'a dit, dans l'exemple décrit (qui, de ce point de vue, n'est pas limitatif), la ou les anodes sont des anodes solubles constituées par un ou des paniers anodiques en titane contenant des billes de nickel. Si ces billes sont du nickel pur, on a vu qu'il était nécessaire de prévoir la présence d'anions chlorure dans le bain pour permettre leur dissolution électrolytique. Si on désire éviter la présence de chlorures à cause de leur pouvoir corrodant, on peut utiliser du nickel "dépolarisé" au soufre ou au phosphore.

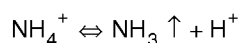
Les cuves de l'installation sont en une matière plastique compatible avec le sulfamate et, de préférence, ne se décomposant pas en chlorures, ou en un matériau métallique revêtu d'une telle matière plastique. Dans ce dernier cas, on peut recommander de mettre la partie métallique sous protection cathodique. De même, il est préférable que les bâtis et autres infrastructures métalliques annexes, qui pourraient être corrodés par les vapeurs issues des bains de traitement ou être le siège de courants vagabonds, soient également plastifiés.

On a déjà parlé du phénomène d'hydrolyse du sulfamate en sulfate d'ammonium, selon la réaction:



Elle conduit à une accumulation de sulfate dans le bain, ce qui, au-delà d'une concentration d'une dizaine de grammes par litre, contribue à augmenter les tensions internes dans le dépôt de nickel. Il faut donc surveiller la concentration en sulfate de l'électrolyte, et procéder à son élimination lorsqu'elle est nécessaire. Celle-ci est réalisée par précipitation d'un sel de sulfate, tel que du sulfate de baryum dont la solubilité est particulièrement faible. Les ions baryum peuvent être introduits grâce à une addition d'oxyde de baryum, ou de sulfamate de baryum. Les précipités de sulfate de baryum peuvent être éliminés par filtration, et la solution filtrée est réintroduite dans le bac de nickelage. L'opération peut, avantageusement, être réalisée par prélèvement en continu d'une fraction de l'électrolyte en cours d'utilisation, cette fraction étant injectée dans un réacteur où est effectuée la précipitation du sulfate; puis, toujours en continu, ladite fraction est filtrée et réinjectée dans la cuve de nickelage.

Par ailleurs, l'électrolyte tend à s'acidifier par décomposition de l'ammonium:



Cette acidification progressive le rend apte à être recyclé comme électrolyte de dénickelage au sulfamate de nickel, opération dont on verra plus tard qu'elle doit être exécutée dans un milieu plus acide que le nickelage.

Les tensions internes au revêtement de nickel peu-

vent être avantageusement minimisées si on pratique une électrolyse dite "alternée", consistant à faire se succéder des phases de travail de quelques minutes et des phases de repos de quelques secondes pendant lesquelles l'alimentation électrique des électrodes est interrompue.

A moins qu'il ne soit possible de réaliser l'immersion totale de la virole dans l'électrolyte, il est très conseillé de réaliser un arrosage permanent de la surface de la partie non immergée de la virole par ce même électrolyte, ou un inertage de cette même partie par un gaz neutre. On évite ainsi les risques de passivation de la surface fraîchement nickelée, passivation qui serait préjudiciable à la bonne adhérence et à la bonne cohésion du revêtement. Pour cette même raison, un arrosage de la virole ou un inertage de sa surface lors de son transfert entre le poste de prénickelage et le poste de nickelage est également recommandé. Une mise sous protection cathodique de la virole est également envisageable. Ce transfert doit, de toute façon, être effectué le plus rapidement possible.

On peut travailler soit à tension imposée, soit à densité de courant imposée. Lorsque l'électrolyse est effectuée sous une tension de l'ordre de 10 V avec une densité de courant d'environ 4 A/dm², une durée de 5 à 8 jours environ (qui dépend aussi de la profondeur d'immersion de la virole dans le bain) permet d'obtenir un dépôt de nickel atteignant 2 mm d'épaisseur. La virole est ensuite désolidarisée de son axe support, et est prête à être assemblée au noyau pour former un cylindre qui va être utilisé sur la machine de coulée, après un éventuel ultime conditionnement de la surface de la couche de nickel, tel que l'impression d'une rugosité déterminée par un grenailage, un usinage laser ou un autre procédé. Comme il est connu, un tel conditionnement vise à optimiser les conditions de transfert thermique entre la virole et le métal en cours de solidification.

Au cours de cette utilisation, la couche de nickel subit des attaques et une usure mécanique qui entraînent sa disparition progressive. Entre deux coulées, la surface de la virole doit être nettoyée, et la couche de nickel peut, au moins de temps en temps, subir un léger usinage destiné à compenser les éventuelles hétérogénéités de son usure qui pourraient compromettre l'homogénéité du comportement thermomécanique de la virole sur l'ensemble de sa surface. Il est également important de restaurer la rugosité initiale de la virole chaque fois que cela est nécessaire. Lorsque l'épaisseur moyenne de la couche de nickel de la virole atteint une valeur prédéterminée, que l'on estime généralement à environ 0,5 mm, l'utilisation du cylindre est interrompue, la virole est démontée et subit un traitement de dénickelage.

Ce dénickelage peut être complet, et précéder la restauration de la couche de nickel selon le procédé qui a été précédemment décrit. A cet effet, la virole est à nouveau montée sur l'axe qui la supportait lors des opérations de nickelage.

Plusieurs possibilités s'offrent à l'utilisateur pour

réaliser ce dénickelage. Un dénickelage par voie purement chimique est envisageable. Le réactif utilisé devrait dissoudre le nickel sans attaquer significativement le substrat en cuivre. A cet effet, un réactif constitué par un mélange de dinitrobenzène-sulfonate de sodium (50 g/l) et d'acide sulfurique (100 g/l) pourrait être employé, et existe déjà dans le commerce pour le dénickelage des substrats en cuivre en général. Un tel mode opératoire aurait l'avantage d'être relativement rapide: une épaisseur résiduelle de nickel de 0,5 mm pourrait être dissoute en 2 heures environ. Mais le réactif est chimiquement instable et doit être fréquemment renouvelé pour garder une vitesse de dénickelage avantageuse. Surtout, ce réactif est toxique, et les effluents de l'opération de dénickelage doivent impérativement être retraités. Ils ne sont, en particulier, pas recyclables dans une autre étape du traitement ou un autre atelier d'une usine sidérurgique ou autre.

L'autre voie de dénickelage envisageable est la voie électrolytique, du fait des différences sensibles entre les potentiels normaux du cuivre et du nickel (respectivement 0,3 V et -0,4 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Elle est aussi applicable pour les alliages cuivre-chrome-zirconium pouvant constituer la virole. Dans ce cas, la dissolution du nickel se fait en plaçant la virole en anode dans un électrolyte approprié. Concernant le choix de cet électrolyte, il est connu (voir le document FR 2535349) pour le dénickelage des substrats en cuivre en général d'utiliser un électrolyte constitué essentiellement d'un mélange d'acide sulfurique (20-60 % en volume) et d'acide phosphorique (10-50 % en volume). Un tel électrolyte présente l'avantage de provoquer une passivation immédiate de la surface de la virole lorsque le cuivre est mis à nu, ce qui garantit que la dissolution électrolytique du nickel se fera sans consommation significative du cuivre de la virole. Toutefois, là encore, une telle méthode présente l'inconvénient de nécessiter pour sa mise en oeuvre une solution spéciale, incompatible avec les autres opérations effectuées dans l'atelier de nickelage-dénickelage des viroles. De plus, cette opération s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène à la cathode empêchant le dépôt du nickel, et de la formation de boues dont l'élimination grève le coût global de l'opération. Enfin cet électrolyte est très agressif vis-à-vis de l'infrastructure de l'installation, qu'il faudrait donc protéger soigneusement.

Les inventeurs ont donc imaginé, pour la réalisation de cette étape de dénickelage de la virole, d'utiliser un électrolyte à base d'acide sulfamique et de sulfamate de nickel, donc d'une composition voisine de celle des électrolytes de nickelage et de prénickelage. Cela simplifie considérablement la gestion des matières de l'atelier de conditionnement des viroles. Un bain de dénickelage peut être réutilisé comme bain de nickelage ou de prénickelage après une éventuelle élimination du cuivre qu'il a dissout et un ajustement minime de sa composition, visant notamment à compenser l'évaporat-

tion de l'eau et à réduire son acidité pour travailler dans la gamme de pH optimale désirée. De plus, lorsqu'un bain de nickelage est usé et doit voir sa composition réajustée, il peut être recyclé à l'intérieur même de l'atelier en bain de dénickelage auquel il faudra simplement ajouter de l'acide sulfamique, et dont la teneur en nickel va pouvoir être augmentée lors de l'opération de dénickelage. Le résultat est que l'atelier de nickelage-dénickelage des viroles ne génère aucun effluent à retraiter à l'extérieur en quantité significative. Cela conduit à des économies de matières importantes et à un impact minime sur l'environnement, alors même que, avec des flux de matières mal gérés, un tel atelier serait susceptible de présenter d'importants risques de pollution du fait de la nature des produits qu'il utilise et des sous-produits qu'il serait susceptible de générer.

Dans ces conditions, la composition proposée pour l'électrolyte de dénickelage est la suivante: solution à 11% de nickel de sulfamate de nickel: 550 à 900 g/l, soit 60 à 100 g/l de nickel, chlorure de nickel: 5 à 20 g/l (pour faciliter la dissolution du nickel de la virole en anode et également contribuer à la passivation du cuivre mis à nu), acide sulfamique: 20 à 80 g/l (préférentiellement 60 g/l environ) pour maintenir le pH à une valeur inférieure ou égale à 2. La présence d'acide borique (30 à 40 g/l, comme dans le bain de nickelage) est également acceptable. La température est de préférence maintenue entre 40 et 70 °C, maintien auquel une circulation d'eau chaude dans la virole peut avantageusement contribuer. La densité de courant anodique est généralement de 1 à 20 A/dm² selon que le bain est agité ou non. On peut, au choix, travailler en imposant une différence de potentiel déterminée entre la virole en anode et une électrode de référence, ou travailler à densité de courant imposée. Toutefois, il est préférable de travailler à potentiel imposé, car dans ces conditions, la fin de la dissolution du nickel se traduit de manière évidente par une baisse significative de la densité de courant. Avec une densité de courant imposée, la fin de la dissolution du nickel serait plus difficile à détecter, et le risque de dissoudre le cuivre de la virole sur une épaisseur significative serait plus important. La valeur du potentiel imposé doit être choisie en fonction de l'emplacement de l'électrode de référence dans le bain et de la vitesse de dissolution souhaitée. La durée de l'opération dépend également du rapport entre l'intensité du courant et le volume d'électrolyte utilisé. A titre indicatif une densité de courant de 7 à 8 A/dm² peut correspondre à une vitesse de dissolution du nickel d'environ 150 µm/h, ce qui est sensiblement plus élevé que dans un bain fortement acide du type de ceux que l'on a précédemment cités. Par exemple, un bain acide sulfurique 50%-acide phosphorique 50% procure dans les mêmes conditions une vitesse de dissolution du nickel d'environ 50 µm/h. On règle donc la valeur du potentiel imposé à l'anode jusqu'à l'obtention de la densité de courant désirée. Lorsque la valeur mesurée de la densité de courant chute significativement, cela signifie que la dissolution du

nickel est achevée et que l'attaque du cuivre de la virole a débuté (une densité de courant de 2 A/dm^2 correspond à une dissolution du cuivre d'environ $25 \mu\text{m/h}$). Il faut donc arrêter l'électrolyse pour éviter une dissolution trop sensible de la virole. Dans les conditions qu'on a citées, une dissolution d'une couche résiduelle de 0,5 mm de nickel dure environ 3 heures, ce qui est peu, et on peut envisager de tolérer des vitesses de dissolution moins élevées qui permettraient d'utiliser des bains d'électrolyte de capacité réduite. Un autre moyen de raccourcir l'opération de dénickelage consisterait à la faire précéder d'une opération d'enlèvement mécanique du nickel qui viserait à diminuer son épaisseur résiduelle sans toutefois atteindre le cuivre. Cette opération aurait également l'avantage d'homogénéiser cette épaisseur et d'ôter les impuretés superficielles diverses (notamment les résidus métalliques) qui pourraient ralentir localement le début de la dissolution. On éviterait ainsi d'en être toujours à la dissolution du nickel en certaines zones de la virole alors même que dans d'autres zones le cuivre aurait déjà été mis à nu.

De plus, le dénickelage dans un bain au sulfamate de nickel permet avantageusement de récupérer sur la cathode du nickel que l'on peut valoriser, tout en travaillant à une concentration en nickel constante dans l'électrolyte. Le nickel ainsi récupéré peut notamment être utilisé à l'aciérie, comme élément d'addition à l'acier liquide. Dans le cas d'un dénickelage électrolytique en milieu acide fort tel que celui qui a été évoqué précédemment, la récupération du nickel devrait être effectuée par un traitement des boues résiduelles, ce qui serait beaucoup plus coûteux et complexe. Le bain au sulfamate est également beaucoup moins agressif pour l'infrastructure de l'installation que ne le serait un bain d'acides forts.

En fonction de la quantité de cuivre issu de la virole, voire également des éléments de connexion électrique de l'appareillage, et passant dans le bain de dénickelage, il peut, comme on l'a dit, être nécessaire de réaliser périodiquement une élimination de ce cuivre, afin de décontaminer le bain. On vise ainsi à ne pas polluer le dépôt de nickel sur la virole et à obtenir une meilleure valorisation du nickel déposé sur la cathode. L'élimination du cuivre peut être réalisée de différentes manières connues, par une voie chimique ou électrolytique, de manière discontinue ou continue.

Une variante de l'invention consiste à ne réaliser qu'un dénickelage partiel de la virole. A cet effet, de préférence après une opération d'enlèvement mécanique par usinage et ponçage d'une partie de la couche de nickel, on procède à la dissolution électrolytique d'une faible épaisseur de celle-ci, par exemple 10 à $20 \mu\text{m}$, dans un électrolyte du type précédemment décrit. On retire ainsi la partie écrouie de la surface de la virole, et on obtient également une surface dépassivée. Ensuite, sans rincer la virole, on la transfère dans le réacteur de nickelage, le plus rapidement possible pour éviter une passivation de sa surface. On restaure ensuite par nic-

kelage électrolytique l'épaisseur de nickel souhaitée. Dans le cas où on souhaite que l'électrolyte de nickelage soit exempt de chlorures, on limite de préférence la teneur en ions chlorure de l'électrolyte à 1 g/l environ. Cette teneur constitue un compromis entre la nécessité de ne pas trop polluer l'électrolyte de nickelage, pollution rendue inévitable par l'absence de rinçage de la virole partiellement dénickelée, et le désir d'obtenir une vitesse de dissolution du nickel industriellement convenable. A titre indicatif, lorsqu'on utilise un bain de dénickelage à 45°C contenant 60 à 75 g/l de sulfamate de nickel, 30 à 40 g/l d'acide borique, 60 g/l d'acide sulfamique, 1 g/l d'ions chlorure apportés par du chlorure de nickel, une durée d'électrolyse de 190 minutes est nécessaire pour retirer $15 \mu\text{m}$ de nickel d'une virole immergée sur le tiers de sa hauteur et soumise à une densité de courant de 1 A/dm^2 . Pour une densité de courant de 5 A/dm^2 , cette durée est de 38 minutes. Puisqu'en procédant ainsi on écourte très sensiblement l'opération de nickelage et qu'on supprime toutes les opérations de préparation de la surface de cuivre de la virole, la durée du reconditionnement de la surface d'une virole usagée est considérablement réduite par rapport au mode opératoire précédemment décrit.

L'invention trouve particulièrement son application au conditionnement des viroles de cylindres d'installations de coulée continue de l'acier entre cylindres ou sur un cylindre unique. Mais il va de soi qu'on peut envisager sa transposition aux traitements de lingotières de coulée à parois en cuivre ou alliage de cuivre de toutes formes et formats.

Revendications

1. Procédé de conditionnement de la surface externe en cuivre ou alliage de cuivre d'un élément d'une lingotière de coulée continue des métaux, du type comportant une étape de nickelage et une étape de dénickelage de ladite surface, caractérisé en ce que:
 - on réalise une préparation de ladite surface comportant successivement une opération de dégraissage de ladite surface nue, une opération de décapage en milieu acide oxydant de ladite surface nue, et une opération d'avivage de ladite surface nue;
 - puis on réalise une opération de nickelage de ladite surface nue par dépôt électrolytique en plaçant ledit élément en cathode dans un électrolyte constitué par une solution aqueuse de sulfamate de nickel contenant de 60 à 100 g/l de nickel;
 - puis, après utilisation dudit élément, on réalise une opération de dénickelage électrolytique partiel ou complet de ladite surface en plaçant ledit élément en anode dans un électrolyte

constitué par une solution aqueuse de sulfamate de nickel contenant de 60 à 100 g/l de nickel et de l'acide sulfamique à raison de 20 à 80g/l, et dont le pH est inférieur ou égal à 2;

- puis on réalise un nouveau nickelage de ladite surface, éventuellement précédé d'une préparation de la surface du cuivre mise à nu comme exposé précédemment.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte de nickelage est maintenu à un pH compris entre 3 et 4,5.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'électrolyte de nickelage contient également 30 à 40 g/l d'acide borique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'opération de nickelage est effectuée en utilisant au moins une anode soluble en nickel pur, et en ce que l'électrolyte de nickelage contient des ions chlorure.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'électrolyte de nickelage contient du sulfate de magnésium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'électrolyte de nickelage contient également un agent anti-piqûres.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit agent anti-piqûres est un tensio-actif anionique, tel qu'un alkyl-sulfate ou un alkyl-sulfonate.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'opération de nickelage est conduite avec une densité de courant cathodique comprise entre 3 et 20 A/dm².

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on réchauffe l'électrolyte de nickelage.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit élément de lingotière est également réchauffé, à une température proche de celle de l'électrolyte de nickelage.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on réalise, de manière périodique ou continue, une élimination des sulfates formés au sein de l'électrolyte de nickelage.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, lors de l'opération de nickelage, on fait se succéder des phases de travail de quelques minutes et des phases de repos de quelques

secondes.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'opération de nickelage est précédée par une opération de prénickelage par voie électrolytique, destinée à déposer une couche de nickel de quelques μm d'épaisseur sur ledit élément de lingotière placé en cathode.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite opération de prénickelage est réalisée dans un électrolyte consistant en une solution aqueuse à base de sulfamate de nickel et d'acide sulfamique.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite opération de prénickelage est réalisée sous une densité de courant cathodique de 4 à 5 A/dm².

16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite opération de prénickelage est réalisée dans un électrolyte à base de chlorure de nickel et d'acide chlorhydrique dit "bain de Wood".

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'opération de dégraissage est précédée par une opération de polissage de la surface dudit élément de lingotière.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ladite opération de dégraissage est un dégraissage chimique en milieu alcalin et/ou un dégraissage électrolytique.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'opération de décapage est réalisée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'eau oxygénée.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'opération de décapage est réalisée dans une solution d'acide chromique.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'opération d'avivage est réalisée dans une solution d'acide sulfamique.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'électrolyte de dénicketage contient au moins 1 g/l d'ions chlorure.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'électrolyte de dénicketage contient 5 à 20 g/l de chlorure de nickel, et en ce qu'on réalise une élimination complète du nickel de ladite surface.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, ca-

ractérisé en ce que ledit électrolyte de dénickelage contient 30 à 40 g/l d'acide borique.

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que l'opération de dénickelage est réalisée sous une densité de courant anodique de 1 à 20 A/dm². 5
26. Procédé selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que l'opération de dénickelage est réalisée à potentiel imposé. 10
27. Procédé selon l'une des revendications 1 à 26, caractérisé en ce que l'opération de dénickelage est précédée par une opération mécanique d'enlèvement partiel de la couche de nickel résiduelle. 15
28. Procédé selon l'une des revendications 1 à 27, caractérisé en ce qu'on réalise de manière discontinue ou continue une élimination du cuivre contenu dans l'électrolyte de dénickelage. 20
29. Procédé selon l'une des revendications 1 à 28, caractérisé en ce que ledit élément de lingotière est une virole de cylindre de coulée continue entre deux cylindres ou sur un cylindre. 25
30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que, lors d'au moins certaines desdites opérations, ladite virole est montée sur un arbre placé en position horizontale au-dessus d'un bac contenant la solution de traitement, de manière à immerger une portion de ladite virole dans ladite solution, et en ce que ledit arbre est mis en rotation au cours de ladite opération. 30
35
31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'on arrose la partie non immergée de ladite virole avec ladite solution de traitement. 40
32. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'on réalise un inertage par un gaz neutre de l'atmosphère environnant la partie non immergée de ladite virole. 45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0692

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.6)
A	US 4 554 049 A (E. W. BASTENBECK) 19 Novembre 1985 * colonne 4; exemple 1 *	1	C25F5/00 C25D5/34 B22D11/06
A	EP 0 395 542 A (ALUMINIUM PECHINEY) 31 Octobre 1990 * colonne 6; revendications 1,2,5 *	1	
A	US 4 264 420 A (L. C. TOMASZEWSKI) 28 Avril 1981 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C25F C25D B22D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 Juillet 1997	Examineur Groseiller, P
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			

FPO FORM 1503 03.82 (P04 C02)