

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Numéro de publication:

0 188 975
A1

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21

Numéro de dépôt: 85420013.6

51

Int. Cl. 4: **C 23 G 1/08**

22

Date de dépôt: 22.01.85

43

Date de publication de la demande: 30.07.86
Bulletin 86/31

71

Demandeur: **Chetreff, Bernard**, 5 rue de la Pépinière,
F-71130 Gueugnon (FR)

72

Inventeur: **Chetreff, Bernard**, 5 rue de la Pépinière,
F-71130 Gueugnon (FR)

84

Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI**
LU NL SE

74

Mandataire: **Maisonnier, Jean**, Bureau
Maisonnier 28 Rue Servient, F-69003 Lyon (FR)

54

Procédé pour le décapage acide des aciers, et notamment des aciers inoxydables.

57

L'invention concerne le décapage de pièces en acier, et notamment en acier inoxydable, par exemple après des opérations de laminage à chaud.

Le décapage est effectué au moyen d'une solution d'acide fluorhydrique, dans des conditions permettant de ne plus rejeter à l'atmosphère qu'un faible débit d'hydrogène.

Application: suppression de la pollution par les effluents, et notamment par l'acide nitrique.

EP 0 188 975 A1

La présente invention concerne un procédé nouveau pour effectuer le décapage de pièces en acier, et elle concerne plus particulièrement, quoique non exclusivement, le décapage par voie acide des aciers inoxydables.

On sait qu'au cours de la fabrication des produits sidérurgiques, notamment des brames ou lingots d'acier, soumis à des opérations de laminage à chaud, ou des demi-produits subissant des traitements thermiques tels que, par exemple, des recuits, les pièces se recouvrent d'une couche de calamines oxydées. Aussi faut-il, compte tenu de la nécessité d'obtenir une belle qualité de surface sur produits finis, enlever la totalité de ces couches d'oxydées. L'enlèvement est assuré par une opération de décapage.

Selon les procédés connus à ce jour, l'opération ultime pour effectuer le décapage consiste à appliquer sur les pièces d'acier, des mélanges composés d'acide nitrique HN O_3 à environ 150 g par litre et d'acide fluorhydrique HF à une concentration comprise entre 10 et 30 g par litre. Les températures de traitement sont souvent dans la gamme de 40 à 60° C.

L'un des inconvénients de ces procédés de décapage de type connu est la production d'une intense pollution, à la fois dans l'air atmosphérique (Vapeurs nitreuses NO_x) et sous forme liquide (nitrates solubles).

La présente invention a pour but d'éviter ces inconvénients en supprimant l'emploi de l'acide nitrique comme oxydant de décapage.

Le procédé selon l'invention pour décaper les pièces en acier, et notamment en acier inoxydable, consiste à appliquer sur les pièces à décaper, une solution liquide traitante, et il est caractérisé en ce que cette solution liquide traitante est une solution d'acide fluorhydrique HF .

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la solution présente une concentration en acide fluorhydrique comprise entre 5 et 50 g par litre, pour un pH compris entre 0 et 3.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la solution de décapage contient nécessairement des ions ferriques Fe^{3+} .

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la solution décapante a une concentration en ion ferrique Fe^{3+} supérieure à 1g/l et inférieure à 150 g/l.

5 Suivant une autre caractéristique de l'invention, la solution traitante est appliquée à une température comprise entre 10 et 70° C, pour un temps de séjour compris entre 30 secondes et 5 minutes.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, on soumet le bain décapant à une opération d'oxygénation.

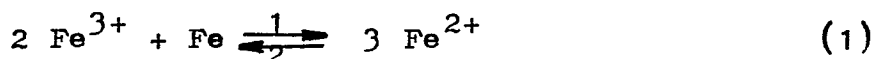
10 Suivant une autre caractéristique de l'invention, on place la solution traitante d'acide fluorhydrique à un potentiel REDOX compris entre -200 et +800 mV, potentiel mesuré entre une électrode de platine et une électrode de référence Ag/Ag Cl . On rappelle que le potentiel REDOX est
15 la différence de potentiel mesurée entre une électrode non corrodable (par exemple en platine) et une électrode de référence (par exemple Ag/ Ag Cl ou calomel saturé), ces deux électrodes étant immergées dans le bain à étudier . La valeur ainsi mesurée permet de caractériser le pouvoir
20 oxydant de la solution chimique.

A titre d'illustration non limitative, on va maintenant donner quelques exemples permettant de mieux comprendre l'invention et les avantages qu'elle est susceptible de procurer.

25 Exemple 1.

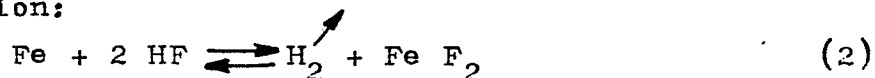
Le nouveau procédé consiste à remplacer l'oxydant HN O_3 par l'oxydant Fe^{3+} introduit sous forme de complexés fluorés. L'acide fluorhydrique HF est par ailleurs l'autre constituant nécessaire du mélange décapant.

30 - La réaction de dissolution se fait selon le mécanisme suivant:



Cet équilibre est presque totalement déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la formation de Fe^{2+} avec dissolution du
35 fer métallique, dans les conditions normales du traitement .

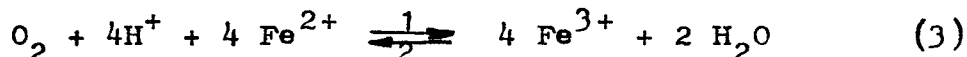
- La réaction:



est également possible si le milieu est oxydant, ce qui est le cas; mais cette deuxième réaction n'est pas favorable si elle devient prépondérante par rapport à la
40

réaction (1), car elle conduit à un déplacement de pH vers le moins acide, ce qui n'est pas favorable pour la suite du traitement.

- 5 - On oxyde ensuite Fe^{2+} par une aération convenable de la solution décapante. La réaction d'oxydation se fait selon la réaction:



- 10 L'équilibre (3) est très déplacé dans le sens 1, si la solution est correctement aérée et le pH maintenu entre 0 et 3, ce qui est le cas du mélange décapant concerné.

- Une aération convenable est obtenue;

...soit naturellement (surface du liquide au contact de l'air);

- 15 ...soit par pompage et refoulement à l'air libre du mélange de décapage;

...soit par une injection convenable d'oxygène ou d'air ou d'un autre gaz oxydant.

- 20 - Une oxydation complémentaire de Fe^{2+} peut également être effectuée avec des liquides oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou le permanganate de potassium K Mn O_4 .

- 25 - La réaction (3) est suivie par mesure du potentiel REDOX de la solution du décapage, potentiel mesuré entre une électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl à la température de la solution décapante.

- De bons résultats ont été obtenus sur aciers inoxydables ferritiques et austénitiques, par exemple avec les bains suivants:

.HF = 5 à 50 g/l

- 30 .pH compris entre 0 et 3

. Fe^{3+} > 1 g/l

.potentiel REDOX mesuré par rapport à Ag/AgCl compris entre -200 et +800 mV selon l'état chimique et thermodynamique du bain

- 35 .température comprise entre 20 et 60° C pour des temps de séjour de l'ordre de 30 secondes à 5 minutes

.oxygénation et aération du bain par pompage et refoulement à l'air libre et/ou injection convenable d'oxygène

- 40 ou d'air dans le bain, de façon que le débit injecté soit

compris entre 1 et 150 Nm³/h sous 0,01 à 5 bars de pression pour un bac de traitement de 30 m³ et/ou injection d'un liquide oxydant tel que H₂O₂ ou K Mn O₄.

- 5 -Le procédé ne donne évidemment pas de vapeurs nitreuses NO_x et ne rejette aucun nitrate soluble puisqu'il n'utilise pas d'acide nitrique . Il s'agit donc d'un procédé particulièrement non polluant.
- Le procédé est autorégulé par le produit de solubilité de Fe F₃ et de Cr F₃ (pour une moindre part) à la température du bain. Ces produits de solubilité limitent la charge de fer et de chrome dissous dans le bain.
- 10 -Le rôle de l'acide fluorhydrique est quintuple, à savoir:
- 15 .maintenir un pH acide de l'ordre de 0 à 3;
 - .solubiliser les oxydes très difficilement solubles dans les autres acides (H Cl ou H₂ SO₄) tels que Si O₂, Cr₂ O₃, Ti O₂, Al₂ O₃, Mo O₃, Nb₂ O₃, W O₃, V₂ O₅, etc...
 - 20 .complexer Fe³⁺ et Cr³⁺ le plus fortement possible;
 - .boucler le bilan en charge de la solution décapante;
 - .dépassiver le métal pour permettre la dissolution (traverser la couche passive).
- Le nouveau procédé peut également s'appliquer (en modifiant ou ajustant certains paramètres de réglage) aux
- 25 aciers ordinaires au carbone, aux aciers de construction, aux aciers d'outillage, et aux aciers au silicium pour usage électrique.

Exemple 2.

30 Des résultats positifs ont été obtenus dans les conditions suivantes, pour des aciers laminés à chaud et recuits:

- .aciers A.I.S.I. 409 et Type 410 (références normalisées);
- .HF = 15 à 18 g/l;
- 35 .pH = 1,5 à 1,8;
- .Fe³⁺ = 30 g/l;
- .potentiel REDOX: +100 à +150 mV, par rapport à Ag/Ag Cl;
- .température : 38 à 40° C,
- .temps de traitement : 30 secondes;
- 40 .injection d'air: 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.

Exemple 3.

- .aciers A.I.S.I. 430 (références normalisées);
- .HF : 18 à 20 g/l;
- 5 .pH = 1,5 à 1,8;
- .Fe³⁺: 30 g/l;
- .potentiel REDOX : +100 à +250 mV par rapport à
Ag/Ag Cl;
- .température: 44 à 46° C;
- 10 .temps de traitement : 1,5 à 2 minutes;
- .injection d'air : 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.

Exemple 4.

De bons résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes, pour des aciers laminés à chaud et recuits:

- 15 .aciers A.I.S.I. 304 (références normalisées);
- .HF : 18 à 20 g/l;
- .pH = 1,5 à 1,8;
- .Fe³⁺: 30g/l;
- .potentiel REDOX: +100 à +250 mV par rapport à
20 Ag/Ag Cl;
- .température: 46 à 48° C;
- .temps de traitement : 1,5 à 2 minutes;
- .injection d'air: 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.

Exemple 5.

- 25 De même, des résultats intéressants ont été obtenus dans les conditions suivantes, pour des aciers laminés à froid et recuits:

- .aciers A.I.S.I. 304 (références normalisées);
- .HF: 20 à 25 g/l;
- 30 .pH = 1 à 1,5;
- .Fe³⁺: 30 g/l;
- .potentiel REDOX : +100 à +250 mV par rapport à
Ag/Ag Cl;
- .température: 50 à 55° C;
- 35 .temps de traitement: 1 à 2 minutes;
- .injection d'air: 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.

- D' une manière générale, le débit d'air injecté est bien évidemment largement excédentaire par rapport à la stoe-
chiométrie; mais l'injection d'air contribue aussi à une
40 certaine agitation qui est positive du point de vue de

l'action décapante.

On remarque que, dans les exemples précédents, la fonction de décapage est assurée moyennant la production d'effluents uniquement constitués par:

- un faible débit d'hydrogène;
- une faible quantité d'acide fluorhydrique FH à sa tension de vapeur (ce qui correspond donc à un débit très faible, qu'on peut facilement récupérer pour le recycler);
- quelques oxydes chimiquement inertes;
- enfin, si l'on est à basse température: quelques fluorures de fer et de chrome (mais ceux-ci se trouvant en phase liquide ou solide, ils sont faciles à éliminer: on peut aisément en extraire l'acide fluorhydrique FH qui est ensuite recyclé).

En définitive, aucun effluent polluant n'est plus rejeté par la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Ce procédé est susceptible d'être utilisé, non seulement pour décapier des aciers inoxydables, mais également la plupart des aciers doux, notamment les aciers au silicium (qui sont actuellement souvent décapés à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique, acides nécessitant des installations de régénération ou de traitement très importantes).

RE V E N D I C A T I O N S

1-Procédé pour décaper les pièces en acier, et notamment en acier inoxydable, consistant à appliquer sur les
5 pièces à décaper, une solution liquide traitante, caracté-
risé en ce que cette solution liquide traitante est une
solution d'acide fluorhydrique HF.

2-Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
en ce que la solution présente une concentration en acide
10 fluorhydrique comprise entre 5 et 50 g par litre, pour
un pH compris entre 0 et 3.

3-Procédé suivant l'une quelconque de revendications
précédentes, caractérisé en ce que la solution décapante
contient des ions ferriques Fe^{3+} introduits sous forme
15 de complexes fluorés.

4-Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
tions précédentes, caractérisé en ce que la solution de
décapage contient une concentration en ion ferrique Fe^{3+}
comprise entre 1 et 150 g/l.

5-Procédé suivant l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que la solution traitante
est appliquée à une température comprise entre 1 et 70° C,
pour un temps de séjour compris entre 30 secondes et 5
minutes.

6-Procédé suivant l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce qu'on soumet le bain décapant
à une opération d'oxygénation.

7-Procédé suivant l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'oxygénation de la so-
lution décapante est obtenue par pompage et refoulement
30 de la solution traitante à l'air libre.

8-Procédé suivant l'une quelconque des revendications
1 à 7, caractérisé en ce que l'oxygénation de la solution
décapante est obtenue par injection d'air ou d'oxygène
35 dans la solution.

9-Procédé suivant l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'injection du gaz
oxydant est effectuée avec un débit, ramené aux conditions
normales (0° C, 760 mm de mercure), tel que le débit
40 horaire de gaz oxydant soit compris entre 0,01 et 10 fois

le volume de la solution décapante dans laquelle on l'injecte.

10-Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'injection du gaz oxydant est effectuée à une pression comprise entre 0,01 et 5 bars.

11-Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on place la solution traitante à un potentiel REDOX compris entre -200 et +800 mV, potentiel mesuré entre une électrode de platine et une électrode de référence Ag/Ag Cl placées dans la solution décapante.

12-Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajuste le potentiel REDOX à la valeur souhaitée en agissant sur le débit de gaz oxydant.

13-Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour des aciers laminés à froid et recuits, il correspond aux données suivantes:

HF: 20 à 25 g/l;

pH: 1 à 1,5;

Fe³⁺: 30 g/l;

Potentiel REDOX: +100 à +250 mV, par rapport à Ag/Ag Cl;

température: 50 à 55° C;

temps de traitement: 1 à 2 minutes;

injection d'air: 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.



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. 4)
X	US-A-2 474 526 (J.J. HEALY) * Revendications; colonne 4, lignes 41-65; colonne 5, lignes 2-5 *	1-5	C 23 G 1/08
X	GB-A-2 000 196 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) * Revendications; page 3, exemple 3 *	1-5, 11	
Y	* Page 3, exemple 3 *	12	
X	DE-C- 899 890 (G. LENNARTZ) * Revendications 1-3; page 2, lignes 31-34 *	1, 6-8	
Y	* Revendications 1-3 *	12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	US-A-2 564 549 (A.R. STARGARDTER) * Revendication *	1	C 23 G 1/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-09-1985	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	