

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 188 975 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:
24.10.2001 Bulletin 2001/43

(51) Int Cl.7: **C23G 1/08**

(45) Mention de la délivrance du brevet:
26.04.1995 Bulletin 1995/17

(21) Numéro de dépôt: **85420013.6**

(22) Date de dépôt: **22.01.1985**

(54) **Procédé pour le décapage acide des aciers, et notamment des aciers inoxydables**

Verfahren zum säuren Beizen von Stählen, insbesondere von rostfreien Stählen

Process for the acid pickling of steels, in particular stainless steels

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(43) Date de publication de la demande:
30.07.1986 Bulletin 1986/31

(73) Titulaire: **UGINE S.A.**
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **UGINE S.A.**
F-92800 Puteaux (FR)

(74) Mandataire: **Le Guen, Gérard et al**
CABINET LAVOIX
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cédex 09 (FR)

(56) Documents cités:
DE-A- 3 222 532 DE-C- 899 890
GB-A- 2 000 196 JP-A- 194 262
US-A- 2 474 526 US-A- 2 564 549
US-A- 2 564 549

- **La Revue de Métallurgie-CIT, Mars 1995, P Willemin et al, p.415-420**
- **Pascal "Nouveau traité de Chimie minérale" Vol.XVI, p. 118 (1960)**
- **Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd Edition, Vol 10, page 741-742 (1980)**

EP 0 188 975 B2

Description

[0001] 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.

[0002] 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 semi-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 oxydées. L'enlèvement est assuré par une opération de décapage.

[0003] 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 HNO_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.

[0004] 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).

[0005] La présente invention a pour but d'éviter ces inconvénients en supprimant l'emploi de l'acide nitrique comme oxydant de décapage.

[0006] Pour résoudre ce problème on a déjà proposé dans US-A-2 474 526 d'utiliser une combinaison de fluorure ferrique et d'un acide minéral non oxydant. Ce document préconise en fait d'utiliser des bains contenant des ions ferriques, des ions fluorures et des ions sulfates.

[0007] Dans GB-A-2 000 196 on a par ailleurs décrit des compositions de bains décapants contenant du sulfate ferrique et de l'acide fluorhydrique dont on régule le potentiel d'oxydo-réduction.

[0008] La présente invention a pour objet un procédé de décapage de pièces en acier, et notamment en acier inoxydable, consistant à appliquer une solution aqueuse de décapage constituée d'acide fluorhydrique, d'ions fluorures et d'ions ferriques de décapage en solution dans l'eau et, en vue de conserver un pouvoir décapant constant dans la solution aqueuse d'acide fluorhydrique ayant un pH de 0 à 3, à maintenir la concentration en ions Fe^{3+} , présents sous forme de complexes fluorés, à une valeur en Fe^{3+} comprise entre 1 et 150 g par litre, par réoxydation des ions Fe^{2+} formés lors du décapage par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, en maintenant le potentiel REDOX à une valeur comprise entre -200 et +800 mV, potentiel mesuré entre une électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl placées dans la solution.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] On rappelle que le potentiel REDOX est la différence de potentiel mesurée entre une électrode non corrodable (par exemple en platine) et une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl ou calomel saturé), ces deux électrodes étant immergées dans le bain à étudier. La valeur ainsi mesurée permet de caractériser le pouvoir oxydant de la solution chimique.

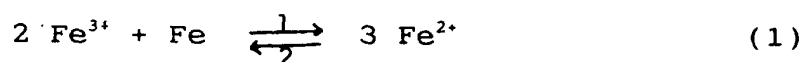
[0012] A titre d'illustration non limitative, on va maintenant donner quelques exemples permettant de mieux comprendre l'invention et les avantages qu'elle est susceptible de procurer.

Exemple 1

[0013] Le nouveau procédé consiste à remplacer l'oxydant HNO_3 par l'oxydant Fe^{3+} introduit sous forme de complexes fluorés.

[0014] L'acide fluorhydrique HF est par ailleurs l'autre constituant nécessaire du mélange décapant.

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



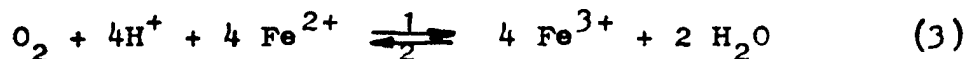
Cet équilibre est presque totalement déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la formation de Fe^{2+} avec dissolution du fer métallique, dans les conditions normales du traitement.

- 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 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.

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



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);
 ... 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 contenant de l'oxygène.

- 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 .
- 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:

- . $\text{HF} = 5$ à 50 g/l
- . pH compris entre 0 et 3
- . $\text{Fe}^{3+} > 1$ g/l
- . potentiel REDOX mesuré par rapport à Ag/AgCl compris entre -200 et $+800$ mV selon l'état chimique et thermodynamique du bain
- . 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 ou d'air dans le bain, de façon que le débit injecté soit compris entre 1 et $150 \text{ Nm}^3/\text{h}$ sous 0,01 à 5 bars de pression pour un bac de traitement de 30 m^3 éventuellement avec injection d'un liquide oxydant tel que H_2O_2 ou K Mn O_4 .

- 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 F_3 et de Cr F_3 (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.

- Le rôle de l'acide fluorhydrique est quintuple, à savoir:

- . maintenir un pH acide de l'ordre de 0 à 3;
- . solubiliser les oxydes très difficilement solubles dans les autres acides (H Cl ou $\text{H}_2 \text{SO}_4$) tels que Si O_2 , $\text{Cr}_2 \text{O}_3$, Ti O_2 , $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Mo O_3 , $\text{Nb}_2 \text{O}_3$, W O_3 , $\text{V}_2 \text{O}_5$, etc...
- . complexer Fe^{3+} et Cr^{3+} 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 aciers ordinaires au carbone, aux aciers de construction, aux aciers d'outillage, et aux aciers au silicium pour usage électrique.

Exemple 2.

[0015] Des résultats positifs ont été obtenus dans les conditions suivantes, pour des aciers laminés à chaud et recuits:

- 5 . aciers A.i.S.i. 409 et Type 410 (références normalisées);
- . HF = 15 à 18 g/l;
- . pH = 1,5 à 1,8;
- . Fe^{3+} = 30 g/l;
- . potentiel REDOX: +100 à +150 mV par rapport à Ag/Ag Cl;
- 10 . température : 38 à 40° C,
- . temps de traitement : 30 secondes;
- . injection d'air: 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.

Exemple 3.

15 **[0016]**

- . aciers A.i.S.i. 430 (références normalisées);
- . HF : 18 à 20 g/l;
- 20 . pH = 1,5 à 1,8;
- . Fe^{3+} : 30 g/l;
- . potentiel REDOX : + 100 à + 250 mV par rapport à Ag/Ag Cl;
- . température: 44 à 46° C;
- . temps de traitement : 1,5 à 2 minutes;
- 25 . injection d'air : 80 Nm³/h par bain de 25 à 30 m³.

Exemple 4.

30 **[0017]** De bons résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes, pour des aciers laminés à chaud et recuits:

- . aciers A.i.S.i. 304 (références normalisées);
- . HF : 18 à 20 g/l;
- . pH = 1,5 à 1,8;
- . Fe^{3+} : 30 g/l;
- 35 . potentiel REDOX: +100 à +250 mV par rapport à 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.

40 Exemple 5.

[0018] De même, des résultats intéressants ont été obtenus dans les conditions suivantes, pour des aciers laminés à froid et recuits:

- 45 . aciers A.i.S.i. 304 (références normalisées);
- . HF: 20 à 25 g/l;
- . pH = 1 à 1,5;
- . Fe^{3+} : 30 g/l;
- . potentiel REDOX : +100 à +250 mV par rapport à Ag/Ag Cl;
- 50 . 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.

55 **[0019]** D' une manière générale, le débit d'air injecté est bien évidemment largement excédentaire par rapport à la stoechiométrie; mais l'injection d'air contribua aussi à une certaine agitation qui est positive du point de vue de l'action décapante.

[0020] 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).

[0021] En définitive, aucun effluent polluant n'est plus rejeté par la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

[0022] Ce procédé est susceptible d'être utilisé, non seulement pour décaper des aciers inoxydables, mais également lu 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).

Revendications

1. Procédé de décapage de pièces en acier, et notamment en acier inoxydable, consistant à appliquer une solution aqueuse de décapage constituée d'acide fluorhydrique, d'ions fluorures et d'ions ferriques de décapage en solution dans l'eau et, en vue de conserver un pouvoir décapant constant dans la solution aqueuse d'acide fluorhydrique ayant un pH de 0 à 3, à maintenir la concentration en ions Fe^{3+} , présents sous forme de complexes fluorés, à une valeur en Fe^{3+} comprise entre 1 et 150 g par litre, par réoxydation des ions Fe^{2+} formés lors du décapage par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, en maintenant le potentiel REDOX à une valeur comprise entre -200 et +800 mV, potentiel mesuré entre une électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl placées dans la solution.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la réoxydation des ions Fe^{2+} est réalisée par aération convenable de la solution décapante.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'aération de la solution est obtenue par contact de la surface de la solution avec l'air.
4. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'aération de la solution décapante est obtenue par pompage et refoulement de la solution traitante à l'air libre.
5. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'aération de la solution est obtenue par injection d'un gaz contenant de l'oxygène.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'injection du gaz est effectuée à une pression comprise entre 0,1 et 5 bars.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la réoxydation est complétée par addition de H_2O_2 .
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution présente une concentration en acide fluorhydrique comprise entre 5 et 50 g par litre pour un pH compris entre 0 et 3.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** 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.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** ajuste le potentiel REDOX à la valeur souhaitée en agissant sur le débit de gaz.
11. 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
 Fe^{3+} : 30 g/l
 Potentiel REDOX = 100 à +250 mV, par rapport à Ag/AgCl,
 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen von Stücken aus Stahl und insbesondere aus rostfreiem Stahl, bestehend aus dem Auftragen einer wässrigen Beizlösung, bestehend aus Fluorwasserstoffsäure, Fluoridionen und Eisen(III)-Ionen vom Beizen in wässriger Lösung und, um ein konstantes Beizvermögen in der wässrigen Fluorwasserstoffsäure-Lösung mit einem pH-Wert von 0 bis 3 beizubehalten, dem Aufrechterhalten der Konzentration der in Form von Fluorkomplexen vorhandenen Fe^{3+} -Ionen bei einem Fe^{3+} -Wert zwischen 1 und 150 g/l durch Rückoxidation der bei dem Beizen durch Oxidation mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas gebildeten Fe^{2+} -Ionen und dem Aufrechterhalten des Redox-Potentials auf einem Wert zwischen -200 und +800 mV, wobei das Potential zwischen einer Platin-Elektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, angeordnet in der Lösung, gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückoxidation der Fe^{2+} -Ionen durch Oxidation mit Sauerstoff durch geeignete Belüftung der Beizlösung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Belüftung der Lösung durch den Kontakt der Lösungsoberfläche mit Luft erzielt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Belüftung der Beizlösung durch Pumpen und Aufstauen der Behandlungslösung an der freien Luft erzielt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Belüftung der Lösung durch Einspritzen eines Sauerstoff enthaltenden Gases erzielt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Einspritzen des Gases bei einem Druck zwischen 0,1 und 5 bar durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückoxidation durch Zugabe von H_2O_2 vervollständigt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung bei einem pH-Wert zwischen 0 und 3 eine Konzentration an Fluorwasserstoff-Säure zwischen 5 und 50 g/l aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungslösung bei einer Temperatur zwischen 10 und 70 °C bei einer Verweilzeit zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten angewandt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Redox-Potential durch das Regulieren des Gas-Durchsatzes auf den gewünschten Wert einstellt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es für kaltgewalzten und geglähten Stahl folgenden Daten entspricht:

HF	20 bis 25 g/l
pH	1 bis 1,5
Fe^{3+}	30 g/l
Redox-Potential	= 100 bis 250 mV, bezogen auf Ag/AgCl,
Temperatur	50 bis 55 °C
Behandlungsdauer	1 bis 2 Minuten

(fortgesetzt)

Einspritzen von Luft	80 Nm ³ /h pro Bad mit 25 bis 30 m ³ .
----------------------	--

5

Claims

10

1. Process for scouring steel parts, notably stainless steel parts, consisting of applying an aqueous scouring solution made up of hydrofluoric acid, fluoride ions and ferric scouring ions in solution in water and, with a view to preserving a constant scouring power in the aqueous hydrofluoric acid solution having a pH of from 0 to 3, maintaining the concentration of Fe³⁺ ions present in the form of fluoro complexes at an Fe³⁺ level of between 1 and 150 g per litre, by reoxidation of the Fe²⁺ ions formed during the scouring operation with oxygen or a gas containing oxygen, whilst maintaining the REDOX potential at a level between -200 and +800 mV, this potential being measured between a platinum electrode and an Ag/AgCl reference electrode placed in the solution.

15

2. Process according to claim 1, **characterised in that** the reoxidation of the Fe²⁺ ions is carried out by suitable aeration of the scouring solution.

20

3. Process according to claim 1, **characterised in that** the aeration of the solution is achieved by contact of the surface of the solution with air.

4. Process according to claim 2, **characterised in that** the aeration of the scouring solution is achieved by pumping and forcing the treatment solution back into the open air.

25

5. Process according to claim 2, **characterised in that** the aeration of the solution is achieved by injecting a gas containing oxygen.

6. Process according to claim 5, **characterised in that** the injection of the gas is carried out at a pressure of between 0.1 and 5 bar.

30

7. Process according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the reoxidation is completed by the addition of H₂O₂.

35

8. Process according to claim 1, **characterised in that** the solution has a concentration of hydrofluoric acid of between 5 and 50 g per litre for a pH of between 0 and 3.

9. Process according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the treatment solution is applied at a temperature of between 10 and 70° C for a retention time of between 30 seconds and 5 minutes.

40

10. Process according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the REDOX potential is adjusted to the desired level by regulating the flow rate of gas.

11. Process according to any one of the preceding claims, **characterised in that**, for cold-rolled and annealed steels, it corresponds to the following data:

45

HF : 20 to 25 g/l

pH : 1 to 1.5

Fe³⁺ : 30 g/l

REDOX potential : =100 to +250 mV, in relation to Ag/AgCl,

50

Temperature : 50 to 55° C

Treatment time: 1 to 2 minutes

Air injection : 80 Nm³/h per bath of 25 to 30 m³.

55