



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 442 775 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91400252.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23G 1/08**

㉔ Date de dépôt : **01.02.91**

③⑩ Priorité : **08.02.90 FR 9001481**

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

④③ Date de publication de la demande :
21.08.91 Bulletin 91/34

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

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

⑦① Demandeur : **UGINE ACIERS DE CHATILLON**
ET GUEUGNON
La Défense 9, 4 Place de la Pyramide
F-92800 Puteaux (FR)

⑤④ **Procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en acier inoxydable.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en acier inoxydable, caractérisé en ce que l'on traite les matériaux par une solution aqueuse contenant des ions ferreux et des ions ferriques ainsi qu'un acide organique non oxydant du fer en une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les ions ferreux et ferriques étant présents dans la solution dans un rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} compris entre 10/90 et 40/60, et en ce que l'on maintient le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} dans l'intervalle défini par addition de peroxyde d'hydrogène.

EP 0 442 775 A1

PROCEDE DE DECAPAGE DE MATERIAUX EN ACIER, NOTAMMENT EN ACIER INOXYDABLE

L'invention concerne un procédé de décapage de matériaux métalliques en acier, notamment en acier inoxydable. Le procédé de décapage peut être mis en oeuvre sur des matériaux métalliques en acier, notamment en acier inoxydable 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 inoxydable.

Selon un procédé connu, pour des aciers inoxydables, l'opération de décapage consiste à plonger les matériaux dans des bains de décapage composés d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique dans une proportion de 6 à 16% de HNO₃ par litre et de 1 à 5% de HF par litre, la température d'utilisation des bains étant comprise dans un intervalle de 40°C à 60°C.

Toutefois, l'acide nitrique conduit au dégagement de vapeurs d'oxyde ou de dioxyde d'azote particulièrement toxiques, et au relargage de composés nitrés tels que nitrites et nitrates dans les effluents. Si la teneur limite maximale autorisée de nitrates est relativement élevée, celle relative aux nitrites est beaucoup plus faible car les nitrites conduisent à la formation de nitrosamines nocives.

FR-A-2 587 369 décrit en outre un procédé de décapage de matériaux en acier inoxydable dans lequel on utilise un bain de décapage composé d'acide fluorhydrique, de fer ferrique dissous, le solde étant de l'eau. Le bain est utilisé à une température comprise entre 15 et 70°C. Pendant la ou les opérations de décapage, on maintient la teneur en fer ferrique du bain au moyen d'une injection d'air, ou bien par circulation à l'air libre.

Un tel procédé à base d'acide fluorhydrique a l'inconvénient que, l'acide fluorhydrique pouvant être dangereux à manipuler, il ne peut convenir pour toutes les opérations de nettoyage par pulvérisation ou aspersion d'éléments métalliques comme par exemple une cuve ou une citerne.

On connaît également du document JP-A-7547826 un procédé de décapage de matériaux métalliques en acier inoxydable consistant en l'utilisation de bain composé d'un mélange d'acides halogénés contenant dans une proportion déterminée de l'acide chlorhydrique.

Dans ce procédé de décapage, l'agent principal entrant dans la réaction chimique est l'acide chlorhydrique qui réagit avec le matériau à décaper pour donner un chlorure ferreux avec dégagement d'hydrogène suivant la réaction :



Un tel procédé utilisant l'action oxydante de l'acide chlorhydrique sur le métal à décaper conduit :
 – à une grande consommation d'acide chlorhydrique, ce qui rend le procédé onéreux ;

– à un fort dégagement d'hydrogène qui crée des risques d'explosion lors de l'utilisation du procédé en milieu fermé ;

– à une fragilisation de l'acier traité par la diffusion interstitielle des atomes hydrogène dans le réseau cristallin de l'acier.

Le but de l'invention est de proposer un procédé non polluant qui soit utilisable dans l'industrie de la métallurgie aussi bien que par les non-professionnels de la métallurgie.

Les inventeurs de la présente invention ont découvert que le décapage de matériaux métalliques en acier, notamment en acier inoxydable pouvait être effectué sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un acide corrosif oxydant tel que HF ou HCl, par oxydation par un mélange Fe²⁺/Fe³⁺ dont on maintient le potentiel d'oxydo-réduction entre des valeurs déterminées, les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ étant maintenus en solution aqueuse par un acide organique ne présentant aucun danger pour l'homme lors de sa mise en oeuvre.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en acier inoxydable, caractérisé en ce que l'on traite les matériaux par une solution aqueuse contenant des ions ferreux et des ions ferriques ainsi qu'un acide organique non oxydant du fer en une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe²⁺ et Fe³⁺, les ions ferreux et ferriques étant présents dans la solution dans un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ compris entre 10/90 et 40/60, et en ce que l'on maintient le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ dans l'intervalle défini par addition de peroxyde d'hydrogène.

L'acide de la solution, par une réaction secondaire, lors du décapage, donnera soit des sels facilement recyclables en milieu industriel, soit des sels non toxiques de façon que le procédé soit utilisable de manière aisée et sans danger.

L'acide organique est de préférence un composé représenté par la formule générale



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un groupe aryle, aralkyle ou alkaryle en C₆-C₁₄, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi des groupes alkyle en C₁-C₄ et des atomes d'halogène et n représente 1, 2 ou 3.

Parmi les acides organiques préférés on peut citer l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphtoïque.

Avantageusement, le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ est compris entre 10/90 et 40/60, de préférence entre 10/90 et 25/75, et encore mieux est d'environ 20/80.

Le rapport et donc la cinétique de réaction sont maintenues en régénérant l'ion Fe³⁺ par l'addition de peroxyde d'hydrogène.

Afin de générer du peroxyde d'hydrogène dans le bain de décapage, on introduit celui-ci dans le bain ou l'on ajoute un composé choisi parmi un peracide, un persel ou un peroxyde organique.

Le peracide est avantageusement choisi parmi les acides perborique, peracétique, percarbonique, perbenzoïque, persulfurique, perphosphorique, periodique et perphthalique.

Le persel est avantageusement choisi parmi le percarbonate de sodium et le perborate de magnésium et le peroxyde organique est de préférence le peroxyde d'urée.

La température de mise en oeuvre du procédé est avantageusement comprise entre 10 et 90°C

L'invention a également pour objet un produit de décapage pour matériaux en acier, notamment en acier inoxydable, caractérisé en ce qu'il comprend d'une part une solution contenant des ions ferreux et des ions ferriques, le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} étant compris entre 10/90 et 40/60 ainsi qu'une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} d'un acide organique non oxydant du fer, et d'autre part une source de peroxyde d'hydrogène destinée à être ajoutée à la solution pour maintenir le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} dans l'intervalle défini.

L'acide organique et la source de peroxyde d'hydrogène sont tels que définis précédemment.

Le produit de décapage et nettoyage peut être transporté sans conditionnement particulier sur le lieu de son utilisation, et être utilisé sans précaution particulière en tous lieux, y compris pour le décapage de récipients fermés tels que les citernes, cuves fixes ou mobiles, ou containers.

Le procédé, selon l'invention, est utilisable pour le décapage de matériaux métalliques en acier, notamment en acier inoxydable et notamment pour le décalaminage, le brillantage et le nettoyage desdits matériaux, le traitement pouvant être réalisé en bain, par aspersion ou pulvérisation.

L'intérêt de acides organiques est qu'ils se décomposent en CO_2 , H_2O et H_2 , résidus de décomposition qui ne nuisent pas au milieu écologique lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère, dans les effluents ou même en mer.

Un autre intérêt est que le milieu organique permet la formation d'un film passif réduisant la corrosion du métal.

En outre, la solution de décapage utilisée dans l'invention évite la redéposition de certains métaux, tels que Cu, Ni, Cr, Sn, Zn au cours du décapage, ceci grâce à la valeur élevée du potentiel d'oxydo-réduction de la solution.

Sur le plan industriel, la formation de l'ion Fe^{3+} est contrôlée par mesure du potentiel d'oxydo-réduction du bain de décapage. 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 (par exemple

Hg/HgCl ou au calomel saturé), ces deux électrodes étant immergées dans la solution de décapage. La valeur mesurée permet, d'une part de caractériser le pouvoir oxydant du bain de décapage et d'autre part, de réajuster le bain par introduction de H_2O_2 ou du composé apte à fournir H_2O_2 .

Dans une forme de réalisation préférée du procédé de l'invention, la source de H_2O_2 introduite dans la solution de décapage de base peut être le peracide homologue de l'acide de la solution, ce qui a pour avantage de ne pas modifier la composition initiale de la solution. Par exemple, des couples acides organiques/peracides utilisables pour la mise en oeuvre du procédé peuvent être les suivants : acide acétique/acide peracétique, acide benzoïque/acide perbenzoïque, acide phthalique/acide perphthalique.

Une autre façon de ne pas modifier la composition de la solution de base est d'utiliser comme source d' H_2O_2 un agent d'oxydant organique tel que l'acide percarbonique ($H_4(CO_3)_2$, $3H_2O_2$) ou encore le peroxyde d'urée ($CO(NH_2)_2$, H_2O_2) qui se décompose en CO_2 , H_2O et N_2 .

Un avantage important du procédé utilisant une solution d'acide organique est que l'on obtient directement de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), résidu utilisable dans le domaine de l'électrotechnique pour la préparation des ferrites.

Les avantages du procédé résident également dans le fait que l'oxydant est créé "in situ" sans addition de substances toxiques ou polluantes et sans que les effluents et solutions acides usagées soient un danger pour l'homme. Aussi le produit selon l'invention comprenant la solution acide et son oxydant liquide ou solide, peut être utilisé dans tous milieux, même en milieu confiné.

Le procédé de décapage selon l'invention cumule par conséquent les avantages suivants :

- il est non polluant et sans danger lors de son utilisation ;
- il permet l'utilisation d'une solution acide sans modification chimique notable lors de sa mise en oeuvre ; et
- il autorise la récupération et le recyclage des produits usés en milieu industriel.

Revendications

1 - Procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en acier inoxydable, caractérisé en ce que l'on traite les matériaux par une solution aqueuse contenant des ions ferreux et des ions ferriques ainsi qu'un acide organique non oxydant du fer en une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les ions ferreux et ferriques étant présents dans la solution dans un rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} compris entre 10/90 et 40/60, et en ce que l'on maintient le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} dans l'intervalle défini par

addition de peroxyde d'hydrogène.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide organique est choisi parmi les composés de formule



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un groupe aryle, aralkyle ou alkaryle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène et n représente 1, 2 ou 3.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide organique est choisi parmi l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphthoïque.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ est maintenu entre 10/90 et 25/75.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ est maintenu à 20/80.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est obtenu par addition, dans la solution de décapage, d'un peracide, d'un persel ou d'un peroxyde organique.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le peracide est choisi parmi l'acide perborique, peracétique, percarbonique, perbenzoïque, persulfurique, perphosphorique, periodique et perphtalique.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le peracide est le peracide homologue de l'acide organique ajouté dans la solution.

9 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le persel est choisi parmi le percarbonate de sodium et le perborate de magnésium.

10 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le peroxyde organique est le peroxyde d'urée.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé à une température comprise entre 10 et 90°C.

12 - Produit de décapage pour matériaux en acier, notamment en acier inoxydable, caractérisé en ce qu'il comprend d'une part une solution contenant des ions ferreux et des ions ferriques, le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ étant compris entre 10/90 et 40/60 ainsi qu'une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ d'un acide organique non oxydant du fer, et d'autre part une source de peroxyde d'hydrogène destinée à être ajoutée à la solution pour maintenir le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ dans l'intervalle défini.

13 - Produit de décapage selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'acide organique est choisi parmi les composés de formule



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un groupe aryle, aralkyle ou alkaryle en C₆-C₁₄ éventuellement substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène et n

représente 1, 2 ou 3.

14 - Produit de décapage selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'acide organique est choisi parmi l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphthoïque.

15 - Produit de décapage selon la revendication 12, caractérisée en ce que la source de peroxyde d'hydrogène est choisie parmi un peracide, un persel et un peroxyde organique.

16 - Produit de décapage selon la revendication 15, caractérisée en ce que la source de peroxyde d'hydrogène est choisie parmi l'acide perborique, peracétique, perbenzoïque, persulfurique, perphosphorique, periodique et perphtalique, le percarbonate de sodium et le perborate de magnésium et le peroxyde d'urée.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0252

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-2 551 465 (FORGES DE GUEUGNON) * Revendications 1-6, page 4, lignes 20-36 *	1-7, 11-15	C 23 G 1/08
Y	GB-A-2 000 196 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) * Revendications 1,4; tableau 1, page 3 *	1, 2, 4-7, 11-13, 15	
Y	FR-A-2 262 099 (PFIZER INC.) * Revendication 1; exemples IV,V; page 8 *	3, 14	
A	GB-A-1 109 389 (MONTECATINI EDISON)		
A	BE-A- 891 163 (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 167 (C-177)[1312], 22 juillet 1983; & JP-A-58 073 778 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.) 04-05-1983		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 167 (C-177)[1312], 22 juillet 1983; & JP-A-58 073 779 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.) 04-05-1983		C 23 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-05-1991	Examinateur 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	

EPO FORM 150 (01.82) (P0402)