

(19)



(11)

EP 1 980 650 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

15.10.2008 Bulletin 2008/42

(51) Int Cl.:

C23G 1/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07105700.4**

(22) Date de dépôt: **05.04.2007**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL BA HR MK RS

(71) Demandeur: **Kerma S.A.**

2522 Luxembourg (LU)

(72) Inventeurs:

- **Vincent, Jean-Michel**
2522, Luxembourg (LU)
- **Groulard, Frédéric**
2522, Luxembourg (LU)

(74) Mandataire: **Leherte, Georges M.L.M. et al**

Gevers & Vander Haeghen
Holidaystraat 5
1831 Diegem (BE)

(54) **Composition de décapage exempte de nitrates et de peroxydes, et procédé mettant en oeuvre une telle composition**

(57) L'invention concerne une solution acide oxydante destinée au décapage d'aciers inoxydables, d'aciers duplex, d'aciers superausténiques et d'alliages de Ni et Ni/Cr, essentiellement exempte de nitrates et de peroxydes, comprenant des ions Fe^{3+} en association avec des

ions F^- et des ions Cl^- , dans laquelle la teneur en ions Cl^- est supérieure à 5g/l.

L'invention concerne également un procédé de décapage mettant en oeuvre une telle solution

EP 1 980 650 A1

Description

[0001] L'invention concerne le décapage ou décalaminage d'aciers inoxydables et autres aciers spéciaux tels que l'acier inoxydable austénique, les aciers duplex, les aciers superausténiques, les (super-) alliages de Ni et Ni/Cr, etc.

[0002] La littérature spécialisée décrit de nombreux procédés de décapage pour les aciers de ce type. Généralement les bains de décapage sont constitués d'un mélange de deux ou trois acides.

[0003] L'un des plus connus est le mélange d'acide fluorhydrique (caractère acide) et d'acide nitrique (caractère acide et oxydant), qui a cependant l'inconvénient de générer des dérivés polluants du type NO_x de l'acide nitrique.

Le décapage des aciers inoxydables, notamment de type austénique, a été amélioré avec le développement de bains dont le composant oxydant est le peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène, en particulier avec l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, a permis d'éliminer l'acide nitrique nocif pour l'environnement.

Ces progrès n'ont toutefois pas permis d'obtenir des résultats entièrement satisfaisants de par la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans les milieux fortement acides et en présence de métaux en solution.

Certaines techniques préconisent des méthodes de stabilisation du peroxyde d'hydrogène mais les performances des bains de décapage restent limitées, bien en deçà des performances des bains à base d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

[0004] La publication EP 1 050 605 décrit une méthode de décapage de l'acier inoxydable faisant intervenir l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide fluorhydrique (HF), des ions ferriques (Fe³⁺), des ions chlorures (Cl⁻), et un oxydant capable d'oxyder les ions ferreux produits en ions ferriques. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que l'oxydant (H₂O₂ par exemple) n'intervient que pour la conversion Fe²⁺ en Fe³⁺ et il n'y a donc pas de problème de stabilité du peroxyde d'hydrogène car il sert immédiatement à la conversion.

Cette méthode présente cependant l'inconvénient qu'elle est spécifiquement destinée aux installations de production d'acier inoxydable dont la contrainte principale est le décapage en un temps très court (de l'ordre de quelques minutes) et qu'elle n'est de ce fait pas du tout adaptée aux besoins des ateliers de transformation souhaitant pratiquer un traitement de surface d'aciers inoxydables.

[0005] L'objectif de l'invention est de procurer un procédé de décapage et/ou de décalaminage d'aciers inoxydables et autres aciers spéciaux (tels que l'acier inoxydable austénique, les aciers duplex, les aciers superausténiques, les (super-) alliages de Ni et Ni/Cr, etc.) plus adaptée aux cadences pratiquées dans de tels ateliers.

[0006] Le premier objet de l'invention est donc une solution acide oxydante destinée au décapage d'aciers

inoxydables, d'aciers duplex, d'aciers superausténiques et d'alliages de Ni et Ni/Cr, essentiellement exempte de nitrates et de peroxydes, comprenant des ions Fe³⁺ en association avec des ions F⁻ et des ions Cl⁻, dans laquelle la teneur en ions Cl⁻ est supérieure à 5g/l.

[0007] C'est cette dernière caractéristique qui différencie les solutions selon l'invention des solutions connues destinées au décapage industriel dans le contexte d'installations de production d'acier inoxydable, comprenant également des ions Fe³⁺ (à une teneur d'au moins 15 g/l) en association avec des ions F⁻ (à une teneur en HF entre 0 et 60 g/l) et des ions Cl⁻, mais dans lesquelles la teneur en ions Cl⁻ est comprise entre 0,1 à 5g/l.

[0008] Selon une particularité préférée de l'invention, la solution contient plus spécifiquement de l'acide fluorhydrique en concentration entre 1 et 7% en poids, des ions ferriques en concentration comprise entre 3 et 100 g/l (plus particulièrement entre 5 et 100 g/l) et des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 70 g/l, et plus particulièrement entre 10 et 70 g/l.

Lorsqu'en cours d'utilisation de la solution, la teneur en ions Fe³⁺ devient trop faible (lorsqu'elle descend à environ 3 à 5 g/l) on procédera à l'oxydation des ions ferreux Fe²⁺ provenant du décapage de l'acier, par oxygénation de la solution traitante ou par ajout d'un oxydant, comme le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ par exemple.

[0009] Selon une autre particularité préférée de l'invention, la solution contient plus spécifiquement des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 35 g/l.

[0010] Un second objet de l'invention est un procédé de décapage d'aciers inoxydables, d'aciers duplex, d'aciers superausténiques et d'alliages de Ni et Ni/Cr, au moyen d'une solution acide oxydante de décapage, essentiellement exempte de nitrates et de peroxydes, comprenant des ions Fe³⁺ en association avec des ions F⁻ et des ions Cl⁻, dans lequel procédé la teneur en ions Cl⁻ de la solution de décapage est supérieure à 5g/l.

[0011] Selon une particularité préférée du procédé de décapage selon l'invention, l'opération de décapage est effectuée à une température comprise entre 5 et 50° C, de préférence à une température comprise entre 10 et 30° C ou à une température de 5 à 20 °C (température "ambiante").

[0012] Selon une autre particularité préférée du procédé, selon l'invention, la solution contient de l'acide fluorhydrique en concentration entre 1 et 7% en poids, des ions ferriques en concentration comprise entre 3 et 100 g/l (plus particulièrement entre 5 et 100 g/l) et des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 70 g/l, et plus particulièrement entre 10 et 70 g/l.

[0013] Selon encore une autre particularité préférée du procédé selon l'invention, la solution contient des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 35 g/l.

[0014] Dans un mode de réalisation particulièrement fonctionnel de l'invention, la teneur en ions Fe³⁺ est spécifiquement inférieure à 15 g/l.

[0015] Dans la solution et le procédé selon l'invention il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de l'acide sulfurique

(H₂SO₄);

les ions Fe³⁺ peuvent cependant être introduits sous forme de sulfate, bien que la forme chlorure soit la forme préférée; les ions Fe³⁺ peuvent également résulter de l'oxydation de Fe²⁺ (mis en solution sous la forme d'un sel ferreux) en Fe³⁺, par ajout d'un oxydant comme H₂O₂ ou par barbotage d'air

les ions F⁻ résultent de l'introduction sous forme d'acide fluorhydrique (HF) ou, de manière optionnelle, de l'introduction de bifluorure d'ammonium (auquel cas toute l'acidité provient de HCl);

les ions Cl⁻ sont introduits sous forme HCl et/ou chlorure ferrique;

l'acidité est donnée essentiellement par HF et HCl (l'acidité totale est de préférence entre 2 et 5 g.équivalent/l), mais la solution peut contenir d'autres acides (comme l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide phosphorique (H₃PO₄), etc.); le pH est en général de l'ordre de 1 le potentiel rédox de la solution est de préférence situé entre 200 et 600 mV et le ratio Fe²⁺ : Fe³⁺ de préférence inférieur à 1.

la solution selon l'invention comprend de préférence des agents mouillants etc., connus en soi.

[0016] Une particularité intéressante de l'invention réside dans le fait que les temps d'applications de la solution / du procédé selon l'invention peuvent s'étaler sur une plage relativement large, allant de quelques secondes à quelques heures. Les plages d'utilisation préférées se situent entre ½ à 5 minutes et 1 à 2 heures.

[0017] La méthode selon l'invention présente par ailleurs l'intérêt que la surveillance / vérification de l'état du bain (et sa "régénération") sont particulièrement aisées, et peuvent être fait à des intervalles relativement espacés (jusqu'à plusieurs semaines, en fonction de l'utilisation), voire par l'envoi d'échantillons de contrôle à un laboratoire de service aux utilisateurs.

[0018] La solution de décapage et le procédé de décapage selon l'invention peuvent être mis en oeuvre selon diverses méthodes, comme en particulier sous forme de bain de décapage (utilisation "statique"), par une technique de circulation ou d'aspersion / ruissellement, voire par des techniques de pulvérisation sous forme de liquide relativement visqueux (utilisations "dynamiques"); ces diverses techniques sont bien connues en soi dans le domaine du nettoyage de surfaces.

EXEMPLE

[0019] Une solution de décapage selon l'invention a été préparée en introduisant, dans l'ordre, les ingrédients suivants dans une cuve de 7500 litres :

- 7200 l d'eau
- 270 kg d'acide fluorhydrique
- 150 kg de chlorure ferrique
- 100 kg de sulfate ferrique

[0020] Les propriétés physico-chimiques de la solution

fraichement préparée étaient les suivantes :

- acidité libre : 1,7 g.équivalent/l
- acidité totale : 2,1 g.équivalent/l
- Fe³⁺ : 10 g/l
- Cl⁻ : 13,5 g/l
- SO₄²⁻ : 9,5 g/l
- F⁻ : 34 g/l
- pH : 1,3
- potentiel rédox : 460 mV

[0021] Cette solution de décapage, a été utilisée à une température de 15°C pour le décapage de 12000 m² d'aciers de type inox 304L, sur une période de 5 semaines.

[0022] Après cette utilisation les propriétés physico-chimiques de la solution de décapage étaient les suivantes :

- acidité libre : 0,9 g.équivalent/l
- acidité totale : 1,7 g.équivalent/l
- Fe³⁺ : 15 g/l
- Fe²⁺ : 1 g/l
- Cl⁻ : 12 g/l
- potentiel rédox : 350 mV

[0023] La solution a ensuite été régénérée en y incorporant :

- 100 l d'acide sulfurique à 96%
- 150 kg d'acide fluorhydrique à 50%

Revendications

1. Solution acide oxydante destinée au décapage d'aciers inoxydables, d'aciers duplex, d'aciers suprausténiques et d'alliages de Ni et Ni/Cr, essentiellement exempte de nitrates et de peroxydes, comprenant des ions Fe³⁺ en association avec des ions F⁻ et des ions Cl⁻, **caractérisée en ce que** la teneur en ions Cl⁻ est supérieure à 5g/l.
2. Solution, selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la solution contient de l'acide fluorhydrique en concentration entre 1 et 7% en poids, des ions ferriques en concentration comprise entre 3 et 100 g/l et des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 70 g/l, de préférence entre 10 et 70 g/l
3. Solution selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la solution contient des ions ferriques en concentration comprise entre 5 et 100 g/l.
4. Solution selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, **caractérisé(e) en ce que** la solution contient des ions chlorures en concentration com-

prise entre 5 et 35 g/l, de préférence entre 10 et 35g/l.

5. Procédé de décapage d'aciers inoxydables, d'aciers duplex, d'aciers superausténiques et d'alliages de Ni et Ni/Cr, au moyen d'une solution acide oxydante de décapage, essentiellement exempte de nitrates et de peroxydes, comprenant des ions Fe^{3+} en association avec des ions F^- et des ions Cl^- , **caractérisé en ce que** la teneur en ions Cl^- de la solution de décapage est supérieure à 5g/l.

5
10
6. Procédé de décapage selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'opération de décapage est effectuée à une température comprise entre 5 et 50° C

15
7. Procédé, selon l'une ou l'autre des revendications 5-6, **caractérisé en ce que** la solution contient de l'acide fluorhydrique en concentration entre 1 et 7% en poids, des ions ferriques en concentration comprise entre 3 et 100 g/l et des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 70 g/l, de préférence entre 10 et 70 g/l.

20
8. Procédé selon l'une ou l'autre des 5-7, **caractérisé en ce que** la solution contient des ions ferriques en concentration comprise entre 5 et 100 g/l.

25
9. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 5-8, **caractérisé en ce que** la solution contient des ions chlorures en concentration comprise entre 5 et 35 g/l, de préférence entre 10 et 35g/l.

30
10. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 5-9, **caractérisé en ce que** l'opération de décapage est effectuée à une température comprise entre 10 et 30° C.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 07 10 5700

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	JP 11 264087 A (PARKER CORP) 28 septembre 1999 (1999-09-28) * page 3; exemples 7,9,10; tableau 1 * * page 4; exemples 15,17,18; tableau 2 * * page 4, alinéas 19,31 * * revendications 1-4 *	1-10	INV. C23G1/08
X	EP 0 769 574 A1 (NOVAMAX ITB S R L [IT] HENKEL KGAA [DE]; ACCIAI SPECIALI TERNI SPA [IT] 23 avril 1997 (1997-04-23) * colonne 7 - colonne 8; exemple 1; tableaux a',b',c' * * revendications 1,2,4 *	1-10	
X	EP 1 050 605 A2 (HENKEL KGAA [DE]; ACCIAI SPECIALI TERNI SPA [IT] HENKEL KGAA [DE]; THY) 8 novembre 2000 (2000-11-08) * page 7, alinéa 74; exemple 1d) * * page 10, alinéas 93,95; exemples reference,solution,B * * revendications 1-4,10,12 *	1-10	
X	US 5 992 196 A (GIRAUD HENRI [FR] ET AL) 30 novembre 1999 (1999-11-30) * colonne 3, ligne 49-64 * * colonne 4, ligne 34-43,55-60 * * colonne 5, ligne 5-7,28-31 *	1,3,5,6, 8,10	C23G C23F
X	FR 88 099 E (VER KUNSTMESTF MEKOG ALBATROS) 16 février 1966 (1966-02-16) * page 1, colonne 1, alinéa 2 - colonne 2, alinéa 1 * * page 2, colonne 2 - page 3; exemple B *	1,5,6	
A	US 5 690 748 A (HENRIET DOMINIQUE [FR]) 25 novembre 1997 (1997-11-25) ----- -/-	1-10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 septembre 2007	Examineur HANDREA-HALLER, M
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 1503 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 07 10 5700

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 98/26111 A (SVILUPPO MATERIALI SPA [IT]; MANCIA FRANCO [IT]; FORTUNATI SANDRO [IT]) 18 juin 1998 (1998-06-18) -----	1-10	
A	US 2006/076247 A1 (GIORDANI PAOLO [IT] ET AL) 13 avril 2006 (2006-04-13) -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 septembre 2007	Examineur HANDREA-HALLER, M
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			

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 07 10 5700

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-09-2007

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 11264087	A	28-09-1999	AUCUN	
EP 0769574	A1	23-04-1997	DE 69602570 D1	01-07-1999
			DE 69602570 T2	28-10-1999
			ES 2133874 T3	16-09-1999
			IT MI952141 A1	18-04-1997
			JP 9291383 A	11-11-1997
			US 6068001 A	30-05-2000
EP 1050605	A2	08-11-2000	AT 280851 T	15-11-2004
			DE 60015229 D1	02-12-2004
			DE 60015229 T2	16-02-2006
			ES 2231070 T3	16-05-2005
			IT MI990943 A1	03-11-2000
			PT 1050605 T	28-02-2005
			US 6554908 B1	29-04-2003
US 5992196	A	30-11-1999	AUCUN	
FR 88099	E	16-02-1966	BE 665816 A	23-12-1965
			DE 1546214 A1	20-08-1970
			GB 1055677 A	18-01-1967
			LU 48852 A1	15-10-1965
			NL 6506673 A	28-11-1966
US 5690748	A	25-11-1997	AUCUN	
WO 9826111	A	18-06-1998	AT 214436 T	15-03-2002
			AU 7847898 A	03-07-1998
			DE 69711090 D1	18-04-2002
			DE 69711090 T2	24-07-2003
			EP 0960221 A1	01-12-1999
			ES 2178023 T3	16-12-2002
			IT RM960849 A1	09-06-1998
			TW 451001 B	21-08-2001
			ZA 9710983 A	15-06-1998
US 2006076247	A1	13-04-2006	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1050605 A [0004]