



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 857**

51 Int. Cl.:

C23G 1/36 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

C23C 22/77 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02807707 .1**

86 Fecha de presentación : **30.08.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1552038**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Un método económico para restaurar el potencial de oxidación de una solución de decapado.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE
ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni S.p.A.

72 Inventor/es: **Cortellaro, Giorgio;**
Giordani, Paolo y
Demertzis, Ioannis

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un método económico para restaurar el potencial de oxidación de una solución de decapado.

Esta invención se refiere a un procedimiento para decapar y/o pasivar acero especial (también denominado “acero inoxidable”). En general, los aceros industriales se denominan antiherrumbre o inoxidable si la formación de herrumbre se evita bajo condiciones ambientales normales, por ejemplo en presencia de oxígeno y humedad atmosféricas y en soluciones acuosas. La mayoría de los aceros hiperaledados, llamados resistentes a la corrosión o resistentes a los ácidos, soportan condiciones de corrosión relativamente intensas, por ejemplo ácidos y soluciones salinas. Estos aceros se denominan genéricamente aceros especiales. Una lista de los aceros especiales industrialmente más importantes, junto con los números de material, las identificaciones y los componentes de la aleación, así como sus propiedades mecánicas y químicas se dan en Chemie, 4ª Edición, Vol. 22, pp. 106-112 y en German Industrial Standard DIN 17440, julio de 1985. Los aceros especiales son aleaciones basadas en hierro que contienen al menos 10% de cromo. La formación de óxido de cromo sobre la superficie del material imparte a los aceros especiales su carácter resistente a la corrosión.

Los aceros especiales pueden subdividirse en las siguientes familias: aceros austeníticos, aceros ferríticos, aceros martensíticos, aceros endurecidos por precipitación y aceros dúplex. Estos grupos difieren en sus propiedades físicas y mecánicas, así como en la resistencia a la corrosión, como resultado de los diversos constituyentes aleantes. Los aceros especiales austeníticos se listan como aceros especiales de las Series 200 y 300. Son los aceros especiales más ampliamente empleados y representan de 65 a 85% del mercado de los aceros especiales. Se caracterizan químicamente por un contenido de cromo de >17% y un contenido de níquel de >8%. Tienen una estructura cúbica centrada en las caras y son excelentemente dúctiles y soldables. El más ampliamente usado de estos aceros es probablemente el Tipo UNS S 30400 (Tipo 304) o “18/8”. Modificaciones incluyen S 32100 (estabilizado con titanio) y S 34700 (estabilizado con niobio). Aleaciones que tienen contenidos superiores de cromo, níquel o molibdeno están disponibles y proporcionan resistencia a la corrosión incrementada. Ejemplos son S 31600, S 31700, S 30900 y S 31000. La Serie 200 de aceros especiales austeníticos tiene, por otra parte, un contenido de níquel reducido y contiene en su lugar manganeso.

Cuando un acero especial se recuece, se lamina en caliente, etc., se forma una capa de óxido sobre la superficie, que destruye la apariencia metálica brillante deseada de la superficie del acero. Por lo tanto, esta superficie debe retirarse después de esta etapa de producción. Esta retirada puede efectuarse mediante el procedimiento de decapado de acuerdo con la presente invención. La capa superficial que contiene óxido que ha de retirarse difiere fundamentalmente de la capa de óxido de aceros hipoaleados o de aceros al carbono. Aparte de óxidos de hierro, la capa superficial contiene óxidos de los elementos aleantes, por ejemplo cromo, níquel, aluminio, titanio o niobio. Particularmente, en el laminado en caliente existe una acumulación de óxido de cromo en la capa superficial. De acuerdo con esto, la capa de óxido está enriquecida con cromo en vez de hierro. A la inversa, esto significa que la capa de acero inmediatamente subyacente a la capa de óxido está agotada en cromo. Un procedimiento de decapado que use soluciones decapantes ácidas adecuadas disuelve preferentemente esta capa agotada en cromo subyacente a la capa de óxido, con el resultado de que se retira la capa de óxido.

Después del decapado, la superficie se activa químicamente, lo que significa que, al aire, la superficie se reviste una vez más con una capa superficial ópticamente interferente. Esto puede evitarse pasivando las superficies recientemente decapadas después de o durante el decapado. Esto puede realizarse en soluciones de tratamiento similares a las soluciones de decapado, usándose un potencial redox superior para la pasivación que para el procedimiento de decapado. Esta etapa de pasivación especial forma una capa de pasivación ópticamente invisible sobre la superficie metálica y de ese modo la superficie del acero conserva su apariencia metálica brillante. Que una solución de tratamiento se comporte de una manera decapante o pasivante con respecto a un acero especial depende, en las soluciones de acuerdo con la presente invención, principalmente del potencial redox establecido. Las soluciones ácidas que tienen valores de pH por debajo de aproximadamente 2,5 tienen una acción decapante si, debido a la presencia de agentes oxidantes, tienen un potencial redox en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 350 mV con respecto a un electrodo de plata/cloruro de plata. Si el potencial redox se eleva hasta valores por encima de aproximadamente 350 mV, la solución de tratamiento tiene un efecto pasivante.

Procedimientos de decapado para acero especial son bien conocidos en la técnica. Los procedimientos previos usan baños de decapado que contienen ácido nítrico. Estos a menudo contienen adicionalmente ácido fluorhídrico que, debido a su acción complejante con respecto a iones hierro, promueve el proceso de decapado. Aunque tales baños de decapado son económicamente eficientes y técnicamente satisfactorios, tienen la desventaja ecológica grave de que emiten cantidades considerables de óxidos de nitrógeno y liberan grandes cantidades de nitratos al agua residual.

Por lo tanto, se han realizado esfuerzos intensivos en la técnica para encontrar procedimientos de decapado y pasivado alternativos que no usen ácido nítrico. Los iones Fe(III) son un posible sustituto para la acción oxidante del ácido nítrico. La concentración de iones Fe(III) es mantenida por el peróxido de hidrógeno, que se añade continuamente o discontinuamente a los baños de tratamiento. Tales baños de decapado o pasivado contienen de aproximadamente 15 a aproximadamente 65 g/l de iones hierro trivalentes.

Durante el procedimiento de decapado, los iones hierro trivalentes se convierten en la forma divalente. Al mismo tiempo, iones hierro divalentes adicionales se disuelven de la superficie decapada. El baño de decapado se agota de ese

modo en iones hierro trivalentes durante la operación, mientras que se acumulan iones hierro divalentes. El potencial redox de la solución de tratamiento se desplaza de ese modo, con el resultado de que la solución finalmente pierde su acción decapante.

5 Los iones hierro divalentes se oxidan de nuevo hasta el estado trivalente mediante la adición continua o discontinua de agentes oxidantes, por ejemplo peróxido de nitrógeno, u otros agentes oxidantes, tales como perboratos, perácidos o también peróxidos orgánicos. De este modo, se mantiene el potencial redox necesario para la acción decapante o pasivante.

10 EP-B-505 606 describe un procedimiento libre de ácido nítrico para el decapado y la pasivación de acero inoxidable, en el que el material que ha de tratarse se sumerge en un baño a una temperatura de entre 30 y 70°C y que contiene, al menos al principio del procedimiento de decapado, al menos 150 g/l de ácido sulfúrico, al menos 15 g/l de iones Fe(III) y al menos 40 g/l de HF. Este baño contiene además hasta aproximadamente 1 g/l de aditivos, tales como
15 tensioactivos no iónicos e inhibidores del decapado. Se añade peróxido de hidrógeno continuamente o discontinuamente al baño en cantidades tales que el potencial redox permanece en el intervalo deseado. Los otros constituyentes del baño también se reponen de modo que su concentración permanezca dentro del intervalo de operación óptimo. El baño de decapado se agita burbujeando aire. La agitación del baño de decapado es necesaria para alcanzar un resultado de decapado uniforme. Un procedimiento similar, que difiere del procedimiento descrito anteriormente básicamente solo en el potencial redox ajustado, se describe en EP-A-582 121.

20 Los procedimientos de decapado mencionados anteriormente funcionan de forma técnicamente satisfactoria y tienen la ventaja ecológica de que no emiten óxidos de nitrógeno a la atmósfera. Sin embargo, una desventaja económica es el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Por una parte, el uso de peróxido de hidrógeno incrementa los costes del procedimiento de decapado y, por otra parte, la producción de peróxido de hidrógeno consume mucha
25 energía.

Sería deseable poder usar oxígeno o gases que contienen oxígeno, en el caso ideal aire, directamente para oxidar el hierro divalente en los baños de decapado o pasivación hasta la forma trivalente. Las desventajas ecológicas y económicas de los procedimientos de decapado conocidos se evitarían de ese modo. Sin embargo, la experiencia en la
30 agitación de baños de decapado burbujeando aire muestra que, en baños de decapado convencionales, la oxidación de hierro divalente no tiene lugar hasta una extensión suficiente. Por lo tanto, existe una necesidad de procedimientos de decapado o pasivación mejorados en los que la oxidación de hierro divalente por oxígeno se acelere mediante aditivos del baño adecuados.

35 EP-A-795 628 describe un procedimiento para decapar acero especial, en el que el hierro divalente que se forma se oxida catalíticamente hasta el estado trivalente en un reactor de lecho fijo externo. Se usa oxígeno puro o un gas que contiene oxígeno como agente oxidante. En este procedimiento parte del baño de decapado se convierte en un reactor de oxidación que contiene un catalizador fijo. Metales nobles, en particular platino, se usan como catalizador. Además, pueden usarse paladio, rutenio, rodio, oro y sus aleaciones. La oxidación catalítica del hierro divalente se efectúa de acuerdo con esto usando un catalizador heterogéneo.
40

Un procedimiento alternativo se ha propuesto en WO99/31296, donde la catálisis es homogénea usando iones cobre como el catalizador. Este documento enseña un procedimiento para el decapado y/o la pasivación de acero especial, poniéndose en contacto el acero especial con una solución acuosa de tratamiento que tiene un pH de menos
45 de o igual a 2,5 a una temperatura en el intervalo de 30 a 70°C y que contiene de 15 a 100 g/l de iones hierro, procedimiento que se caracteriza porque el Fe(II) formado durante el procedimiento de decapado se oxida hasta el estado trivalente poniendo en contacto la solución de tratamiento con oxígeno en presencia de 50 a 2000 mg/ml de iones cobre(II), especialmente en presencia de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 mg/l de iones Cu cuando se está decapando acero inoxidable martensítico o ferrítico.

50 El último documento también describe: “El procedimiento hace así posible usar oxígeno económico como agente oxidante en el procedimiento de decapado y evitar en una gran extensión el uso de otros agentes oxidantes, por ejemplo peróxido de hidrógeno. Si es deseable un potencial redox particularmente alto de la solución por razones particulares, obviamente es posible establecerlo añadiendo agentes oxidantes adicionales, por ejemplo peróxido de hidrógeno,
55 persulfatos o compuestos que actúan de forma similar. Sin embargo, es preferible y particularmente ventajoso económicamente llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la presente invención usando oxígeno como el único agente oxidante para oxidar Fe(II) hasta Fe(III)”.

60 Así, este documento enseña que el oxígeno debe usarse como el único agente oxidante bajo circunstancias habituales. Solo si “fuera deseable un potencial redox particularmente alto de la solución por razones particulares”, se recomienda la adición de un agente más fuertemente oxidante. Esta enseñanza podría interpretarse como solo si el potencial redox tiene que incrementarse desde el nivel preestablecido hasta un nivel “alto particular”, esto tiene que alcanzarse mediante la adición de “agentes oxidantes adicionales”.

65 Sin embargo, la experiencia práctica ha mostrado que cuando “se usa oxígeno como el único agente oxidante para oxidar Fe(II) hasta Fe(III)”, de acuerdo con la enseñanza de WO99/31296, la relación de las concentraciones de Fe(III) a Fe(II) y/o el potencial redox tiende a caer lentamente durante el procedimiento de decapado. Esto hace necesario añadir agentes oxidantes fuertes adicionales en algún momento, incrementando los costes del procedimiento

de decapado. Sería deseable tener una enseñanza clara de cuánto agente oxidante fuerte adicional debe añadirse en qué momento para efectuar el procedimiento de decapado con los costes más bajos posibles a una eficacia técnicamente razonable. Y también sería deseable tener este procedimiento automatizado de un modo que la adición del agente oxidante fuerte adicional se active automáticamente sin implicar la acción manual si se alcanzan algunas condiciones preestablecidas.

Estos objetivos se cumplen mediante un procedimiento para decapar y/o pasivar acero inoxidable en una o más etapas, en donde en cada etapa el acero inoxidable se pone en contacto con una solución acuosa de tratamiento con un valor de pH de 2,5 o menos, que contiene iones Fe(III) que se reducen hasta iones Fe(II) durante el decapado, en donde los iones Fe(II) se reoxidan continuamente o discontinuamente mediante la inyección de oxígeno gaseoso o de una mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso en al menos una parte de la solución de tratamiento, usándose un catalizador cuando la concentración de oxígeno gaseoso en la mezcla gaseosa es menor de 30% en volumen, caracterizado porque

- a) para cada etapa, una concentración de Fe(III) óptima o una relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima se determina experimentalmente o está presente basándose en la experiencia
- b) la concentración de Fe(II) real o la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real se verifica continuamente o discontinuamente mediante análisis o midiendo el potencial redox de la solución acuosa de tratamiento,
- c) un agente oxidante no gaseoso se añade adicionalmente a dicha solución acuosa de tratamiento con tal de que bien la concentración de Fe(III) real sea en más de 3 g/l inferior que la concentración de Fe(III) óptima o bien cuando la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real sea en más de 0,15 inferior que la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima, y la adición del agente oxidante no gaseoso se termina bien cuando la concentración de Fe(III) real es igual o mayor que la concentración de Fe(III) óptima o bien cuando la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real es igual o mayor que la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima.

Esta enseñanza define las condiciones cuando, además de oxígeno o un gas que contiene oxígeno, debe alimentarse un agente oxidante fuerte no gaseoso adicional, y cuánto y/o en qué cantidades debe alimentarse. De este modo, se garantiza que se mantenga la eficacia del procedimiento de decapado, aunque se esté completamente bajo control automático, y al mismo tiempo la cantidad de agente oxidante no acuoso (relativamente costoso) se mantiene tan baja como sea técnicamente posible.

Usar un catalizador como el descrito en el estado de la técnica citado anteriormente es necesario cuando el contenido de oxígeno de la mezcla gaseosa es menor que aproximadamente 30% en volumen, como es el caso para el aire. Por lo tanto, si está disponible un catalizador, por razones de coste, el aire es la mezcla gaseosa que contiene oxígeno preferida. Si no está disponible un catalizador o si su uso tiene desventajas técnicas, ha de usarse una mezcla gaseosa que contenga al menos 30%, preferiblemente al menos 50% y especialmente al menos 80% en volumen de oxígeno. Oxígeno gaseoso de calidad industrial se usa preferiblemente en este caso.

En la etapa a) la concentración de Fe(III) "óptima" o la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) "óptima" depende de varios otros parámetros, por ejemplo el material que ha de decaparse, del número de capas de decapado, la temperatura de decapado y las concentraciones de los diversos ácidos en el baño de decapado. Se usan diferentes valores "óptimos" si existe decapado y pasivación simultáneos en un baño o se usan diferentes baños de decapado y pasivación. Como estos valores "óptimos" son los mismos para la presente invención que para procedimientos de decapado conocidos de acuerdo con el estado de la técnica, ya son conocidos para el experto o pueden encontrarse mediante pruebas. Así, la concentración de Fe(III) "óptima" o la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) "óptima" pueden definirse como aquellos valores que dan el resultado de decapado deseado (por ejemplo, en términos de velocidad de decapado y apariencia superficial), o, si existe un intervalo completo de valores que conducen al mismo resultado de decapado, como los valores del punto medio dentro de este intervalo. Habitualmente, la concentración de Fe(III) óptima será mayor que 5 g/l, preferiblemente mayor que 10 g/l y especialmente mayor que 15 g/l. Y puede ser menor que 100 g/l, preferiblemente menor que 80 g/l y especialmente menor que 70 g/l. Generalmente, la concentración de Fe(III) óptima se incrementará con una concentración de Fe(II) creciente en el baño. Por lo tanto, en una modalidad preferida, los iones Fe(III) están presentes en un intervalo de concentración entre 15 y 100 g/l. La relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima será habitualmente superior que 0,3 cuando solo se desea decapado y superior que 1,0 si se desea decapado y pasivación simultáneos. Un límite superior de 10 y especialmente de 20 habitualmente no se sobrepasará en una solución de decapado en uso después de la fase de partida, en la que la relación puede ser infinita debido a la ausencia de la concentración muy baja de Fe(II).

Métodos analíticos para determinar las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) en la solución de decapado son conocidos en la técnica, por ejemplo métodos de valoración redox manganométricos o yodométricos. La relación en peso de Fe(III)/Fe(II) está fuertemente conectada al potencial redox de la solución, si otros parámetros tales como los valores de temperatura, ácido libre e ion fluoruro libre se mantienen constantes. Por lo tanto, se recomienda medir la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) indirectamente a través del potencial redox en lugar de a través de análisis químico directo. Puede establecerse una curva de calibración que se refiere a la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) con el potencial redox, cuando los otros parámetros influyentes se mantienen constantes. Puede usarse cualquier electrodo de referencia (por ejemplo, electrodos de Ag/AgCl o calomelanos), con tal de que se usen los mismos electrodos para la calibración y las medidas reales.

Por ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ponerse en funcionamiento de modo que, en lugar de la relación de Fe(III) a Fe(II), se use el potencial redox de la solución para evaluar si la solución tiene una capacidad de decapado y/o pasivación suficiente. Para actuar de una manera decapante, la solución de tratamiento debe tener un potencial redox de al menos 200 mV con respecto a un electrodo de plata/cloruro de plata. El potencial redox es preferiblemente al menos 220 mV y en particular al menos 250 mV. El límite superior del intervalo de potencial que ha de fijarse puede elegirse para ser aproximadamente 800 mV. Las soluciones de tratamiento que tienen potenciales redox por debajo de aproximadamente 350 mV son, en particular, decapantes, mientras que las soluciones de tratamiento que tienen potenciales redox de 350 mV superiores generalmente tienen una acción pasivante.

El agente oxidante no gaseoso en la etapa c) se selecciona preferiblemente de peróxido de hidrógeno o compuestos que liberan peróxido de hidrógeno en una solución acuosa ácida, oxoácidos de cloro con un estado de oxidación de cloro de +1 o mayor, o sales de permanganato. Como es la práctica común en el estado de la técnica, habitualmente se usará una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Pueden usarse productos comerciales con concentraciones de peróxido de hidrógeno en un intervalo de 30 a 70% en peso. Preferiblemente, la solución de peróxido de hidrógeno se estabiliza frente a la descomposición en soluciones ácidas que contienen iones metálicos o se añade un estabilizante separadamente a la solución de decapado. Pueden usarse los mismos estabilizantes que se usan de acuerdo con el estado de la técnica, por ejemplo fenacetina (es decir, acetil-p-fenetidina), 8-hidroxiquinolina, estannato sódico, ácidos fosfóricos, ácido salicílico, ácidos piridincarboxílicos o los estabilizantes descritos en WO01/49899.

Preferiblemente, para hacer el procedimiento de acuerdo con la presente invención económicamente tan favorable como sea posible, la inyección del oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso se termina cuando la concentración de Fe(III) real es en más de 3 g/l superior que la concentración de Fe(III) óptima, o cuando la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real es en más de 0,15 mayor que la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima. Esto da como resultado ahorros adicionales de los costes de procesamiento.

El procedimiento de acuerdo con esta invención puede aplicarse para soluciones de decapado con composiciones de acuerdo con el estado de la técnica, que contienen diferentes cantidades de diversos ácidos. Por ejemplo, la solución de decapado puede comprender uno o más de los siguientes ácidos como ácidos libres:

de 20 a 180 g/l de ácido sulfúrico,

de 1 a 60 g/l de ácido fluorhídrico,

de 0,1 a 120 g/l de ácido clorhídrico,

con la condición de que la concentración de ácido libre total sea al menos 0,5 equivalentes/l. "Ácido libre" significa la cantidad de ácido que ya no se usa para la formación de sal con cationes metálicos, es decir la cantidad de ácido que todavía está disponible en el baño para formar sales con iones metálicos recientemente disueltos. Se prefiere especialmente una solución de decapado que comprende ácido sulfúrico junto con ácido fluorhídrico. Puede estar presente adicionalmente ácido clorhídrico en cantidades catalíticas, es decir en cantidades de 0,1 a 10 g/l. Según se esboza en la introducción, se prefiere que la solución de decapado contenga tan poco ácido nítrico o sales de nitrato como sea posible, especialmente no contenga ácido nítrico en absoluto.

Como se conoce en la técnica (por ejemplo, EP 0776993), es especialmente eficaz alimentar el agente oxidante no gaseoso a un circuito a través del cual la solución de tratamiento se hace circular mediante la acción de una bomba. Tal circuito está habitualmente presente en instalaciones de decapado para hacer pasar la solución de decapado sobre un cambiador de calor.

En los casos en los que se está usando un catalizador, puede usarse una de las dos alternativas citadas en la introducción para poner el gas que contiene oxígeno en contacto con el catalizador y la solución de decapado. Una alternativa se caracteriza porque al menos una parte de la solución de tratamiento se alimenta continuamente o discontinuamente a un reactor que contiene un catalizador en forma sólida, el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno se inyecta en el reactor y la solución de tratamiento se reutiliza para el decapado o la pasivación después de haberse puesto en contacto con el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso en este reactor. El catalizador puede estar presente en un lecho estático o uno agitado. Metales nobles, en particular platino, se usan como catalizador. También pueden usarse paladio, rutenio, rodio, oro y sus aleaciones, según se describe en EP-A-795 628. Alternativamente, si se está aplicando catálisis homogénea, un catalizador se añade en forma disuelta a al menos una parte de la solución de tratamiento, y esta parte de la solución de tratamiento se pone en contacto con el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso. En este caso, el catalizador consiste preferiblemente en iones cobre(II) que pueden añadirse en forma de sal, por ejemplo, la sal de sulfato. Detalles adicionales de la operación y de las concentraciones de iones Cu se describen en la WO99/31296 citada anteriormente. Según se indica allí, las concentraciones de ion Cu(II) pueden estar en el intervalo de 50 a 2000 mg/l, preferiblemente en el intervalo de 200 a 600 mg/l para acero inoxidable austenítico. Para el decapado de aceros inoxidables ferríticos o martensíticos, se prefiere una concentración de ion Cu(II) de 50 a 300 mg/l.

ES 2 292 857 T3

Para obtener una buena eficacia de mezcladura, se prefiere que una parte de la solución de tratamiento se haga circular a través de un conducto y el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso se inyecte en el conducto usando un inyector, por ejemplo un sistema Venturi. Esta característica es especialmente conveniente si se usa oxígeno gaseoso o una mezcla gaseosa que contiene más de 30% en volumen de oxígeno gaseoso, sin usar un catalizador.

El decapado y/o la pasivación de acero inoxidable se lleva a cabo en dos o más etapas y la concentración de Fe(III) o la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima en la solución acuosa de tratamiento se fija a un valor superior en una etapa subsiguiente que en la etapa previa. Esto da como resultado un uso muy económico de los productos químicos de decapado.

El procedimiento de la presente invención minimiza los costes globales para la oxidación de iones Fe(II) en iones Fe(III) para mantener la actividad de decapado. Por lo tanto, es más económico que procedimientos de decapado comparables que no usan el rasgo característico de la presente invención para minimizar las cantidades de agentes oxidantes añadidos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para decapar y/o pasivar acero inoxidable en dos o más etapas, fijándose la concentración de Fe(III) óptima o la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima en la solución acuosa de tratamiento a un valor superior en una etapa subsiguiente que en la etapa previa, en donde en cada etapa el acero inoxidable se pone en contacto con una solución acuosa de tratamiento con un valor de pH de 2,5 o menos, que contiene iones Fe(III) que se reducen hasta iones Fe(II) durante el decapado, en donde los iones Fe(II) se reoxidan continuamente o discontinuamente mediante la inyección de oxígeno gaseoso o de una mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso en al menos una parte de la solución de tratamiento, usándose un catalizador cuando la concentración de oxígeno gaseoso en la mezcla gaseosa es menor de 30% en volumen, **caracterizado** porque

a) para cada etapa, una concentración de Fe(III) óptima o una relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima se determina experimentalmente o está presente basándose en la experiencia,

b) la concentración de Fe(II) real o la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real se verifica continuamente o discontinuamente mediante análisis o midiendo el potencial redox de la solución acuosa de tratamiento,

c) un agente oxidante no gaseoso se añade adicionalmente a dicha solución acuosa de tratamiento con tal de que bien la concentración de Fe(III) real sea en más de 3 g/l inferior que la concentración de Fe(III) óptima o bien cuando la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real sea en más de 0,15 inferior que la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima, y la adición del agente oxidante no gaseoso se termina bien cuando la concentración de Fe(III) real es igual o mayor que la concentración de Fe(III) óptima o bien cuando la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real es igual o mayor que la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima, activándose automáticamente la adición del agente oxidante fuerte adicional, sin implicar acción manual, si se alcanzan estas condiciones preestablecidas.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente oxidante no gaseoso se selecciona de peróxido de hidrógeno o compuestos que liberan peróxido de hidrógeno en una solución acuosa ácida, oxoácidos de cloro con un estado de oxidación de cloro de +1 o más, o sales de permanganato.

3. Un procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la inyección del oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso se termina cuando la concentración de Fe(III) real es en más de 3 g/l superior que la concentración de Fe(III) óptima, o cuando la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) real es en más de 0,15 superior que la relación en peso de Fe(III)/Fe(II) óptima.

4. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los iones Fe(III) están presentes en un intervalo de concentración entre 15 y 100 g/l.

5. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la solución acuosa de tratamiento contiene uno o más de los siguientes ácidos como ácidos libres:

de 20 a 180 g/l de ácido sulfúrico,

de 1 a 60 g/l de ácido fluorhídrico,

de 0,1 a 120 g/l de ácido clorhídrico,

bajo la condición de que la concentración de ácido libre total sea al menos 0,5 equivalentes/l.

6. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el agente oxidante no gaseoso se alimenta a un circuito a través del cual la solución de tratamiento se hace circular mediante la acción de una bomba.

7. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque al menos parte de la solución de tratamiento se alimenta continuamente o discontinuamente a un reactor que contiene un catalizador en forma sólida, el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno se inyecta en este reactor y la solución de tratamiento se reutiliza para el decapado o la pasivación después de haberse puesto en contacto con el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 30% en volumen de oxígeno gaseoso en este reactor.

8. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque un catalizador se añade en forma disuelta a al menos parte de la solución de tratamiento, y esta parte de la solución de tratamiento se pone en contacto con el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso.

ES 2 292 857 T3

9. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque una parte de la solución de tratamiento se hace circular a través de un conducto y el oxígeno gaseoso o la mezcla gaseosa que contiene más de 10% en volumen de oxígeno gaseoso se inyecta en el conducto usando un inyector.

5 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque se usa oxígeno gaseoso o una mezcla gaseosa que contiene más de 30% en volumen de oxígeno, sin usar un catalizador.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65