



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

|                    |                 |
|--------------------|-----------------|
| DOMANDA NUMERO     | 101998900702741 |
| Data Deposito      | 11/09/1998      |
| Data Pubblicazione | 11/03/2000      |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C       | 25     | F           |        |             |

Titolo

PROCESSO DI DECAPAGGIO ELETTROLITICO CON SOLUZIONI ESENTI DA ACIDO NITRICO.

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Processo di decapaggio elettrolitico con soluzioni esenti da acido nitrico".

a nome di HENKEL KGaA

con sede DÜSSELDORF (GERMANIA)

a nome di ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.A.

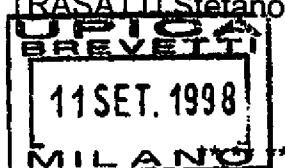
con sede TERNI

inventori designati: FORTUNATI Sandro, MANCIA Franco,

MUSSO Augusto, DEMERTZIS Joannis,

TRASATTI Stefano, GIORDANI Paolo

depositata il



con n.

MI 98 A 001998

#### CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento di decapaggio e di finitura di manufatti laminati a freddo o trafilati piani o lunghi in acciaio inox di tipo austenitico, ferritico e martensitico, acciai Duplex, acciai superaustenitici e superferritici, leghe speciali di nichel o nichel-cromo, titanio e sue leghe.

Detto procedimento realizzato in particolare per manufatti continui comprende più stadi operativi, dei quali almeno uno è costituito da uno stadio di trattamento elettrolitico, su linee in cui il materiale da decapare subisce o meno un pre-trattamento in bagno di sali fusi.

In modo specifico la presente invenzione sostituisce il bagno elettrolitico in acido nitrico e viene seguito da un trattamento di passivazione e/o

decapaggio finale, in funzione della tipologia del materiale trattato.

### STATO DELLA TECNICA

Per il decapaggio di acciai inox laminati a freddo e sottoposti a trattamento termico di ricottura sono noti numerosi procedimenti di decapaggio elettrolitico per i quali si citano a titolo illustrativo i seguenti .

Il brevetto DE-A-19624436 descrive un decapaggio elettrolitico impiegante solamente HCl quale agente acido, insieme a cloruro ferrico, nella concentrazione di 30 + 120 g/l. Il nastro di acciaio da decapare viene fatto passare tra coppie di elettrodi disposti su entrambe le facce del nastro, gli elettrodi di ogni coppia avendo la stessa polarità. Sono descritte disposizioni degli elettrodi nella sequenza: catodo-anodo-catodo-catodo-anodo-catodo, l'unità elementare essendo pertanto costituiti dalla sequenza ternaria catodo-anodo-catodo. La densità di corrente è dell'ordine di 3 + 40 A/dm<sup>2</sup> . La temperatura del trattamento è compresa tra 50° e 95°C.

Il brevetto DE-C-3937438 descrive un procedimento di decapaggio impiegante soluzione contenente da 5 a 50 g/l di HF e fino a 150 g/l di Fe<sup>3+</sup>. La riossidazione di Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> è realizzata elettroliticamente facendo funzionare il materiale da decapare quale anodo nella soluzione di decapaggio a fronte di controelettrodi catodici o dalla stessa vasca di decapaggio in funzione di catodo. La densità di corrente anodica è compreso tra 0.5 e 1 A/dm<sup>2</sup> .

EP-A-838.542 descrive un procedimento in cui il nastro di acciaio passa verticalmente tra coppie di controelettrodi. Si usa un elettrolito neutro

costituito da solfato sodico a 100 + 350 g/l e densità di corrente sul nastro tra 20 e 250 A/dm<sup>2</sup>.

WO 98/26111 descrive un procedimento di decapaggio di acciai e leghe di titanio con l'impiego di soluzioni a base di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HF contenenti Fe<sup>3+</sup> o Ti<sup>4+</sup> quali agenti ossidanti formati durante il processo mediante ossidazione elettrolitica dei corrispondenti cationi ridotti.

EP-A-763.609 descrive il decapaggio elettrolitico di acciaio inox con celle in serie comprendenti alternativamente anodi e catodi quali controelettrodi. La soluzione elettrolitica è a base di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

JP 95-130582 impiega soluzione elettrolitica a base di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 + 400 g/l) contenente nitrati e/o solfati per il decapaggio di acciaio inox.

I procedimenti noti sono in sostanza basati su una delle seguenti tecnologie o loro combinazioni:

- a) Un primo trattamento per il condizionamento della scaglia in sali fusi (descagliatura), un successivo trattamento di decapaggio elettrolitico effettuato in soluzioni a base di acido nitrico, ed infine un trattamento chimico in soluzioni di acido nitrico o miscele acido nitrico/acido fluoridrico, in funzione della tipologia del materiale da trattare.
- b) Un primo trattamento elettrolitico in solfati, seguito da un trattamento chimico in acido nitrico o in miscele acido nitrico/acido fluoridrico.
- c) Un primo trattamento elettrolitico in soluzione di solfati neutri, un secondo trattamento elettrolitico in soluzioni di acido nitrico ed un trattamento chimico finale in soluzioni di acido nitrico o miscele acido nitrico/ acido fluoridrico.

Nello schema di Fig. 1 si rappresenta in modo schematico una unità elettrolitica per il trattamento di nastro continuo di acciaio inox, idonea alla realizzazione del procedimento secondo il presente trovato. L'impianto comprende una sequenza di varie unità elettrolitiche, dove controelettrodi a funzione catodica sono alternati con controelettrodi a funzione anodica e sono disposti lungo il percorso del nastro. Il nastro di acciaio, attraversando le varie unità elettrolitiche, assumerà per induzione di volta in volta polarità opposta a quella dei controelettrodi che incontra lungo il percorso.

Nella Fig. 1 abbiamo indicato con L il livello della soluzione, con R i rulli di supporto con R' il rullo immersore.

Come materiale per i controelettrodi anodici disposti nel bagno si utilizzerà ghisa o piombo o altro materiale resistente all'attacco anodico.

Per i controelettrodi catodici si usa generalmente acciaio inox.

La densità di corrente sul nastro di acciaio inox nello stadio di polarizzazione anodica può variare entro ampi limiti. In via semplicemente indicativa da 2 a 40 A/dm<sup>2</sup> ed in particolare da 3 a 30 A/dm<sup>2</sup>. La densità di corrente sul nastro di acciaio nello stadio di polarizzazione catodica varierà in relazione al rapporto tra le superfici catodiche e anodiche del nastro generalmente compreso tra 1 : 2 e 1: 6.

La densità di corrente catodica sarà di conseguenza maggiore di quella anodica (da 2 a 6 volte maggiore).

Il trattamento elettrolitico (in acido nitrico, o sulfati neutri) nelle tecnologie descritte, costituisce lo stadio fondamentale del processo di decapaggio

che consente di ottenere un materiale con caratteristiche superficiali desiderate.

#### SCOPO DELL'INVENZIONE

Secondo le tecnologie precedentemente descritte, in presenza di trattamenti elettrolitici con soluzioni di acido nitrico (tecnologia a) o c) ) si ottiene una finitura del manufatto ottimale, ma si evidenziano le note problematiche ambientali legate all'emissione di fumi tossici di NO<sub>x</sub> ed alla presenza di elevate concentrazioni di ioni nitrato nelle acque. Tali problematiche, per quanto riguarda il decapaggio dei materiali in oggetto eseguito esclusivamente con metodi chimici (come nel trattamento degli acciai ferritici, martensitici ed austenitici dopo laminazione a caldo) sono già stati affrontati e risolti con procedimenti esenti da acido nitrico, quali quelli indicati nei brevetti EP 505.606 ed EP 582.121; la sostituzione dell'acido nitrico in applicazioni di processi elettrolitici tipiche dei processi a) e c) non è stato invece fino ad ora risolto.

Nel caso di trattamenti di decapaggio elettrolitico secondo la tecnologia b) in solfato sodico neutro (ben nota e denominata Ruthner), si ottengono risultati inferiori rispetto alla tecnologie a) e c) come finitura superficiale ed inoltre, a causa delle sue caratteristiche intrinseche di funzionalità, la vasca di trattamento deve essere opportunamente dimensionata e solitamente risulta molto lunga .

Secondo la presente invenzione si sostituiscono i trattamenti elettrolitici descritti in acido nitrico, o altri eventuali acidi minerali, con soluzioni a base di acido solforico e ioni ferro in forma trivalente, e si effettua o

meno un successivo trattamento finale di passivazione e/o decapaggio, in funzione della tipologia di materiale trattato.

L'utilizzo di soluzioni contenenti acido solforico e ioni ferro trivalente come bagno elettrolitico consente di ottenere i seguenti risultati :

1. Eliminazione dell'acido nitrico e quindi risoluzione delle problematiche ambientali ad esso collegate
2. Migliori caratteristiche di finitura superficiale rispetto a quella ottenibile con i trattamenti in soluzioni nitriche elettrolitiche.
3. Velocità di decapaggio uguale o maggiore rispetto ai trattamenti elettrolitici in soluzioni di acido nitrico.

#### DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Secondo la presente invenzione viene realizzato un procedimento elettrolitico di decapaggio per i materiali già descritti effettuato in assenza di acido nitrico, con soluzione contenente acido solforico e ioni ferrici ( $Fe^{3+}$ ), in grado di sostituire completamente come capacità decapante, passivante ed aspetto qualitativo finale i processi elettrolitici in acido nitrico.

La soluzione elettrolitica impiegata contiene acido solforico ( $H_2SO_4$ ) in quantità pari a 20 ÷ 140 g/l (preferibilmente 40 ÷ 100 g/l), e ioni ferrici ( $Fe^{3+}$ ) in quantità pari a 15 ÷ 80 g/l preferibilmente 20 ÷ 50.

Il processo elettrolitico è realizzato secondo le fasi operative e con un impianto secondo la tecnica nota indicata al capitolo "Stato della Tecnica".

Per quanto riguarda le condizioni operative un aspetto caratteristico si

rileva in particolare nel fatto che il manufatto da decapare di tipo continuo (ad esempio nastro) viene fatto funzionare in tempi successivi da catodo e da anodo alternativamente (con un minimo di due alternanze), in funzione della polarità dei controelettrodi definita dalla tensione elettrica applicata. Nell'ultima fase il manufatto viene fatto funzionare preferibilmente da anodo ottenendosi così una opportuna passivazione della superficie trattata.

Nel passaggio attraverso la vasca di decapaggio il manufatto viene sottoposto a trattamento anodico per un tempo complessivo compreso tra 5 e 15 sec.

Nel caso di decapaggio elettrolitico in soluzioni contenenti acido nitrico, secondo la tecnica nota, l'attacco durante la polarizzazione anodica avviene in zona transpassiva, a potenziale più alto dello sviluppo di ossigeno ( $\approx 1200$  mV in riferimento all'elettrodo standard ad idrogeno, v. Fig. 2, Potenziali A, a confronto con la curva potenziodynamica di Fig. 5) e la superficie di attacco risulta molto omogenea.

Al di fuori del campo elettrico la superficie dell'acciaio permane sempre passiva (v. Fig. 2, Potenziali LC1, ed LC2 o di "libera corrosione").

In Fig. 2, 3 e 4 abbiamo identificato con A i potenziali sotto polarizzazione anodica e con C il potenziale sotto polarizzazione catodica, mentre con LC1 e LC2 abbiamo indicato i potenziali fuori campo elettrico dopo polarizzazione anodica e catodica rispettivamente.

Il processo rappresentato in Fig. 2, è stato registrato in soluzione di  $HNO_3$  al 10% in peso; il processo rappresentato in Fig. 3 è stato

registrato in soluzione di  $H_2SO_4$  al 10% in peso; il processo rappresentato in Fig. 4 è stato registrato in  $H_2SO_4$  10% in peso, più  $Fe^{3+}$  al 3% in peso.

La sostituzione dell'acido nitrico con solo acido solforico non consente di raggiungere gli stessi standard di qualità superficiale (brillantezza, passivabilità). Infatti sotto polarizzazione anodica in soluzioni di acido solforico il potenziale permane per lungo tempo in zona di forte dissoluzione transpassiva (v. Fig. 3, Potenziali A) a confronto con la rispettiva curva potenziodynamica di Fig. 5; ciò determina velocità di dissoluzione generalmente più elevate.

Inoltre, l'acido solforico fuori campo elettrico (cioè fuori dall'area affacciata agli elettrodi) risulta aggressivo: i potenziali di libera corrosione dopo polarizzazione catodica LC2 (v. Fig. 3) si collocano infatti in zona di dissoluzione anodica, secondo quanto si evidenzia confrontando i valori di LC2 con la curva potenziodynamica riferita all'acido solforico (in Fig. 5); ma in queste condizioni l'attacco risulta disomogeneo e determina rugosità e opacità della superficie.

Al contrario l'acido nitrico risulta passivante (i potenziali LC1 ed LC2 di Fig. 2 si collocano in zona passiva, se confrontati con la curva potenziodynamica riferita all'acido nitrico di Fig. 5). Come conseguenza un trattamento in solo acido solforico determina valori complessivi di perdita in peso eccessivi e, quindi, una superficie finale rugosa e di aspetto opaco, inoltre si evidenzia la presenza di eventuali depositi di sulfati (quest'ultimo fenomeno è preminente con acciai inossidabili di tipo

ferritico).

La presenza congiunta di acido solforico e di ioni ferrici quali ossidanti, secondo la presente invenzione, determina una condizione di passività della superficie del nastro fuori campo elettrico (v. potenziali LC1 ed LC2 di Fig. 4 a confronto con la corrispondente curva di Fig. 5), mentre l'attacco anodico avviene in zona transpassiva come per l'acido nitrico (v. Fig. 2, 4 e 5). In definitiva, si riconduce quindi il decapaggio in soluzioni di acido solforico/ferro trivaleto a condizioni chimico-fisiche ed elettrochimiche paragonabili al decapaggio elettrolitico in acido nitrico, con risultati finali almeno equivalenti.

L'uso di soluzioni secondo la presente invenzione consente di ottenere cinematiche di decapaggio paragonabili o superiori a quanto ottenibile con acido nitrico per i seguenti motivi:

- a) Durante l'attacco anodico la cinematica di dissoluzione in acido solforico e ferro trivaleto risulta più elevata rispetto a quella in acido nitrico (Fig. 5).
- b) Durante la fase catodica lo sviluppo di idrogeno secondo la reazione



risulta maggiore in acido solforico più ferro trivaleto che in acido nitrico, a causa della depolarizzazione dovuta alla riduzione dei nitrati.

Lo sviluppo di idrogeno contribuisce a distaccare per azione meccanica la scaglia e quindi anche a preparare le superfici ad un attacco anodico più omogeneo.

Durante il processo di decapaggio in soluzioni  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}^{3+}$  si ha una

crescita della concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tale incremento della concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  deve essere controllata con una riossidazione, almeno parziale, del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  in modo tale da mantenere la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$  tra 15 e 70 g/l (preferibilmente tra 15 e 50 g/l) ed il rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  a valori superiori ad 1, preferibilmente > 3 ed una concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  preferibilmente non superiore a 10 g/l; l'ossidazione  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  può avvenire per via chimica attraverso l'uso di acqua ossigenata (preferibilmente) o di acidi perossigenati o dei loro sali ; in alternativa l'ossidazione può avvenire in apposita cella elettrolitica come rivendicato ad es. nel brevetto WO 97/43463. Infine il processo di ossidazione può avvenire mediante l'uso di aria od ossigeno in sistemi catalitici, come rivendicato nel brevetto DE 19755350.8.

Nel caso di ossidazione per via chimica con acqua ossigenata, l'adduzione può essere fatta in continuo od in discontinuo sia direttamente in vasca che preferibilmente in un condotto di ricircolazione esterno alla vasca per massimizzare il rendimento di reazione ; il rendimento della reazione di ossidazione può essere migliorato attraverso l'uso di stabilizzanti specifici per l'acqua ossigenata quali ad esempio la fenacetina, alcoli alifatici secondari o terziari, glicoli, glioletti, tensioattivi non ionici etossilati o etoproposilati e bloccati sull'idrogeno terminale.

La soluzione elettrolitica può operare sia in condizioni statiche che sotto agitazione, ottenibile ad es. tramite pompa di ricircolo od insufflazione di

aria; l'agitazione può offrire il vantaggio di rimuovere dall'interfaccia il gas che si forma sulla superficie inferiore del nastro di acciaio.

La soluzione elettrolitica secondo la presente invenzione viene mantenuta ad una temperatura compresa tra 15° e 60°C e preferibilmente tra 15° e 40°C. In particolare il mantenimento a temperature comprese tra 15 e 40°C tramite scambiatore di calore consente di ottenere una superficie finale particolarmente brillante con una riflettività superiore a quella ottenibile con i processi elettrolitici in acido nitrico.

Per l'applicazione dell'invenzione, sia gli impianti di decapaggio elettrolitico che le densità di corrente applicate non si differenziano da quanto normalmente adottato con le soluzioni di acido nitrico (vedi stato della tecnica attuale). Relativamente alle densità di corrente, tuttavia, l'incremento risultante, con la presente invenzione, della velocità di dissoluzione consente di utilizzare valori anche più bassi: buoni risultati si hanno anche con densità di corrente sul nastro nelle zone a polarizzazione anodica di  $3A/dm^2$ .

Nel quadro di un processo globale di decapaggio, il procedimento elettrolitico secondo l'invenzione può essere vantaggiosamente combinato con pre-trattamenti facenti parte della tecnica nota (es. trattamento in sali fusi, del tipo commerciale KOLENE, a 450-500°C).

Per quanto riguarda i trattamenti successivi al decapaggio elettrolitico, secondo la presente invenzione vengono descritti e rivendicati i seguenti:

- soluzione di  $H_2SO_4$  (da 20 a 90 g/l) e  $H_2O_2$  libera (da 5 a 15 g/l) stabilizzata, per gli acciai inossidabili di tipo ferritico;
- soluzione di  $H_2SO_4$  (da 20 a 90 g/l), HF (da 10 a 40 g/l) e ioni  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  in rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+} \geq 1.5$  per gli acciai austenitici e super leghe.

Allo scopo di aumentare le cinematiche di decapaggio nel bagno elettrolitico  $H_2SO_4/Fe^{3+}$  della presente invenzione risulta utile aggiungere ioni cloruro specialmente nel caso di trattamenti degli acidi inossidabili ferritici, nella concentrazione da 1 a 20 g/l, mentre nel caso di austenitici o super inossidabili o super leghe risulta preferibile l'aggiunta di ioni fluoruro nella concentrazione da 1 a 20 g/l.

Per una descrizione complessiva delle possibilità di decapaggio secondo il procedimento della presente invenzione si possono adottare vantaggiosamente i seguenti cicli operativi, a seconda del tipo di acciaio da trattare.

A) Acciai ferritici laminati a freddo

A.1 Trattamento di "descagliatura" in un bagno di sali fusi (ad esempio prodotto commerciale "Kolene") a  $450^\circ \div 500^\circ C$ .

A.2 Decapaggio elettrolitico secondo l'invenzione.

A.3 Lavaggio con acqua.

A.4 Passivazione finale secondo l'invenzione in soluzione di  $H_2SO_4 \rightarrow 10 \div 50$  g/l contenente  $H_2O_2 \rightarrow 5 \div 20$  g/l stabilizzata, e a temperatura ambiente.

A.5 Lavaggio con acqua.

B) Acciai austenitici laminati a freddo

B.1 Trattamento di descagliatura come in A.1..

B.2 Decapaggio elettrolitico secondo l'invenzione.

B.3 Lavaggio con acqua.

B.4 Decapaggio chimico di rifinitura e passivazione secondo l'invenzione

con soluzione contenente:

$H_2SO_4$  50 ÷ 150 g/l, HF 10 ÷ 40 g/l, inoltre ioni  $Fe^{3+}$  ed  $Fe^{2+}$  in rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+} > 1,5$  (corrispondente a potenziale Redox >350 mV.), a temperatura di 60°C ca.

B.5 Lavaggio con acqua.

C) Acciai ferritici laminati a freddo

C.1 Decapaggio in un bagno elettrolitico secondo l'invenzione contenente eventualmente ioni cloruro (HCl) da 0 a 20 g/l.

C.2 Lavaggio con acqua.

C.3 Decapaggio chimico di rifinitura e passivazione come in A.4 o in B.4 oppure con soluzioni chimiche contenenti  $H_2SO_4$  30 ÷ 150 g/l e  $H_2O_2$  stabilizzata = 5 ÷ 20 g/l, a temperatura ambiente.

C.4 Lavaggio con acqua.

D) Acciai austenitici laminati a freddo

D.1 Decapaggio in bagno elettrolitico secondo l'invenzione contenente eventualmente HF (o ioni fluoruro) da 1 a 20 g/l.

D.2 Lavaggio con acqua.

D.3 Decapaggio chimico di rifinitura e passivazione come descritto in B.4. (temperatura 60°C)

D.4 Lavaggio con acqua.

## ESEMPIO

Si descrive ora a titolo di esempio un procedimento di decapaggio elettrolitico realizzato secondo l'invenzione per il trattamento di nastro continuo di lamiera di acciaio inox laminato a freddo di tipo ferritico (serie 400) di larghezza 1200 mm, previamente trattato con sali fusi secondo lo stadio A.1.

L'apparato elettrolitico adottato è rappresentato schematicamente nella Fig. 1 per quanto riguarda gli elementi strutturati essenziali e comprende una vasca rettangolare nella quale lunghezza utile di percorso del nastro a contatto con la soluzione è di 17.5 m.

Nella Figura 1 è rappresentata solo la prima unità elettrolitica di base (modulo) alimentata con corrente elettrica di intensità 3700 A. Ad essa segue una seconda unità simile alla prima alimentata con corrente di 2100 A.

Nello schema della Fig. 1 si rappresenta la prima zona elettrolitica E:1 dove il controelectrodo catodico è costituito da una piastra rettangolare posta al di sotto del nastro, avente lato parallelo al percorso del nastro di 1200 mm e lato trasversale (larghezza) di 1760 mm.

Al di sopra del nastro è disposto una identica piastra pure in funzione di controelectrodo catodico.

Nella seconda zona elettrolitica E.2 il controelectrodo funziona da anodo a seguito della applicazione di una tensione elettrica superiore a quella del controelectrodo E.1: il nastro di acciaio nella parte affacciata al controelectrodo anodico E.2 assumerà pertanto funzione di catodo.

Il controelectrodo anodico E.2 è costituito da due piastre rettangolari una posta al di sopra e l'altra al di sotto del nastro, ciascuna avente il lato trasversale alla direzione del nastro pari a 1760 mm e quello parallelo pari a 600 mm.

Nella terza zona elettrolitica E.3 il controelectrodo funziona come quello della zona E.1 ed ha le stesse caratteristiche geometriche.

La velocità del nastro è di ca. 33m/m, il tempo di contatto con la soluzione è dell'ordine di 32" mentre, il tempo complessivo di trattamento anodico del nastro risulta di ca. 9 sec.

Il bagno è equipaggiato con controelectrodi anodici in ghisa al silicio e in acciaio inox e controelectrodi catodici in acciaio inox ed è provvisto di scambiatore di calore per smaltire il calore sviluppato durante il processo.

La soluzione elettrolitica del bagno (circa 30.000 l.) è stata mantenuta durante tutta la marcia a 18°÷26°C mediante raffreddamento con scambiatore di calore, il contenuto di  $H_2SO_4$  si è mantenuto fra 40 e 50 g/l quello del  $Fe^{3+}$  a 30 ÷32 g/l, il contenuto di  $Fe^{2+}$  si è tenuto controllato ad una concentrazione non superiore a 10 g/l mediante ossidazione a  $Fe^{3+}$  con  $H_2O_2$  aggiunta periodicamente al bagno.

Alla fine della prova il contenuto di  $Fe^{2+}$  nel bagno era di 8,8 g/l. Il rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  era pertanto nell'ordine di 3,5 e il contenuto di Fe totale di ca. 41 g/l.

Dalla prova effettuata si può dedurre che il sistema funziona con buoni risultati regolando l'intensità di corrente che passa nel modulo ad un



valore corrispondente a una densità di corrente sul nastro nella zona in cui è polarizzato anodicamente di ca 6,4 A/dm<sup>2</sup>.

La densità di corrente sul nastro nella zona in cui è polarizzato catodicamente è circa doppia pari a 12,8 A/dm<sup>2</sup> (essendo la superficie complessiva del nastro a polarizzazione catodica circa la metà di quella anodica).

Nella 2° unità elettrolitica alimentata con 2100 A la densità di corrente sul nastro sarà rispettivamente di 3,64 A/dm<sup>2</sup> nella zona anodica e 7,28 A/dm<sup>2</sup> nella zona catodica.

La quantità di Fe totale presente nella soluzione durante il processo è la risultante del ferro ceduto al bagno dal nastro di acciaio in lavorazione e di quello asportato dal bagno per effetto del trascinamento del liquido da parte del nastro in uscita e di quello eliminato mediante scarichi parziale di soluzione effettuati durante il processo e intesi appunto a evitare un contenuto eccessivo di Fe totale.

La durata della prova, condotta in continuo, è stata di 8 giorni. Il materiale trattato è stato di 1.486,4 tonnellate corrispondenti ad una superficie decapata di 394.886 m<sup>2</sup>.

Il consumo di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (calcolata al 100%) è stato di 1.464 Kg quello di acido solforico con titolo 65% è stato di 7.785.

All'uscita dalla vasca elettrolitica il nastro passa in continuo in una vasca di eguali dimensioni per il trattamento di passivazione effettuato secondo le condizioni indicate in A.4. La durata del trattamento è di ca. 30", il potenziale Redox del bagno si è tenuto maggiore di +500 mv (rispetto a



SCE). Il consumo di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calcolata al 100% è stato di 112Kg, quello di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 65% è stato di 900 Kg.



## RIVENDICAZIONI

1. Processo per il decapaggio elettrolitico di acciaio inox della serie ferritica, martensitica, austenitica e Duplex, di acciai superaustenitici e superferritici, di super leghe a base di Ni o Ni/Cr e di titanio e sue leghe, nel quale il materiale da decapare viene fatto passare attraverso una o più unità elettrolitiche contenenti la soluzione decapante ed equipaggiate con coppie di elettrodi nelle quali un elettrodo è affacciato ad un lato del materiale da trattare e l'altro elettrodo al lato opposto del materiale stesso, gli elettrodi di ciascuna coppia avendo la stessa polarità mentre la polarità di coppie adiacenti è opposta, detto processo essendo caratterizzato dal fatto che la soluzione acquosa comprende:

- da 20 a 140 g/l di  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- da 15 a 80 g/l di ioni  $\text{Fe}^{3+}$
- ioni  $\text{Fe}^{2+}$  in quantità tale che il rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  è  $>1$ .

2. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1, in cui l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  è presente nella soluzione decapante in quantità da 40 a 100 g/l.

3. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1, in cui gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  sono presenti nella soluzione decapante in quantità da 20 a 50 g/l.

4. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1, in cui gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  sono presenti nella soluzione decapante in quantità corrispondente ad un rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} >3$ .

5. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  è

mantenuto al valore voluto mediante ossidazione elettrolitica, ossidazione catalitica con impiego di ossigeno o gas contenenti ossigeno, addizione di ossidanti del tipo: acqua ossigenata, peracidi, persali.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la temperatura della soluzione è compresa fra 15° e 60°C.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la temperatura della soluzione è compresa fra 15° e 40°C.

8. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1, in cui il valore del rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  è controllato mediante aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  stabilizzata.

9. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 8, in cui le aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}_2$  sono effettuate mediante sistemi che garantiscono l'immediata miscelazione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  con la soluzione decapante e quindi aumentano la resa di ossidazione  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

10. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 9, in cui i sistemi utilizzati sono preferibilmente: a) immissione in tubazioni di ricircolo mediante pompe, b) immissione mediante sistemi Venturi ad aria o a liquidi, c) immissione con rampe provviste di ugelli a spruzzo.

11. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1 in cui nel materiale sottoposto al trattamento elettrolitico la superficie totale a funzione anodica è da 2 a 6 volte quella a funzione catodica.

12. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si fa funzionare il manufatto di acciaio inox

alternativamente da anodo e da catodo determinando l'andamento del potenziale nel tempo rappresentato nel diagramma di fig. 4 dove i valori del potenziale sono riferiti a elettrodo di riferimento SCE (calomelano standard).

13. Processo di decapaggio elettrolitico secondo le rivendicazione 1, in cui al bagno di decapaggio sono aggiunti ioni cloruro in quantità pari a 1  $\div$  20 g/l.

14. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1, in cui al bagno di decapaggio sono aggiunti ioni fluoruro in quantità pari a 1  $\div$  20 g/l.

15. Processo di decapaggio elettrolitico secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che è seguito da un trattamento di passivazione e/o decapaggio in funzione della tipologia del materiale, tale trattamento essendo effettuato secondo una delle due seguenti alternative:

- a) immersione in soluzione acquosa di  $H_2SO_4$  contenente  $H_2O_2$  libera  $\geq$  3 g/l per acciai inox della serie ferritica e martensitica;
- b) immersione in  $H_2SO_4 + HF + Fe^{3+}/Fe^{2+}$  per acciai inox della serie austenitica, per acciai Duplex, superaustenitici e superferritici, per super leghe a base di Ni o Ni/Cr, per titanio e sue leghe.

16. Processo di passivazione e/o decapaggio, secondo la rivendicazione 15 in cui si impiega soluzione di  $H_2SO_4$  a 10  $\div$  50 g/l contenente 5  $\div$  20 g/l di  $H_2O_2$  stabilizzata.

17. Processo di passivazione e/o decapaggio secondo la rivendicazione 15 in cui si impiega soluzioni di  $H_2SO_4$  a 50  $\div$  150 g/l contenente HF a 10



÷ 40 g/l e ioni Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> in rapporto Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> > 1,5.

18. Processo secondo la rivendicazione 1 nel quale la densità di corrente sul manufatto da decapare quando è in funzione di anodo è compresa tra 2 e 40 A/dm<sup>2</sup>.

19. Processo secondo la rivendicazione 1 nel quale la densità di corrente sul manufatto da decapare quando è in funzione di anodo è compresa fra 3 e 30 A/dm<sup>2</sup>.

20. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il manufatto di acciaio nel passaggio tra l'ultima coppia di elettrodi prima dell'uscita dal bagno elettrolitico ha funzione di anodo.

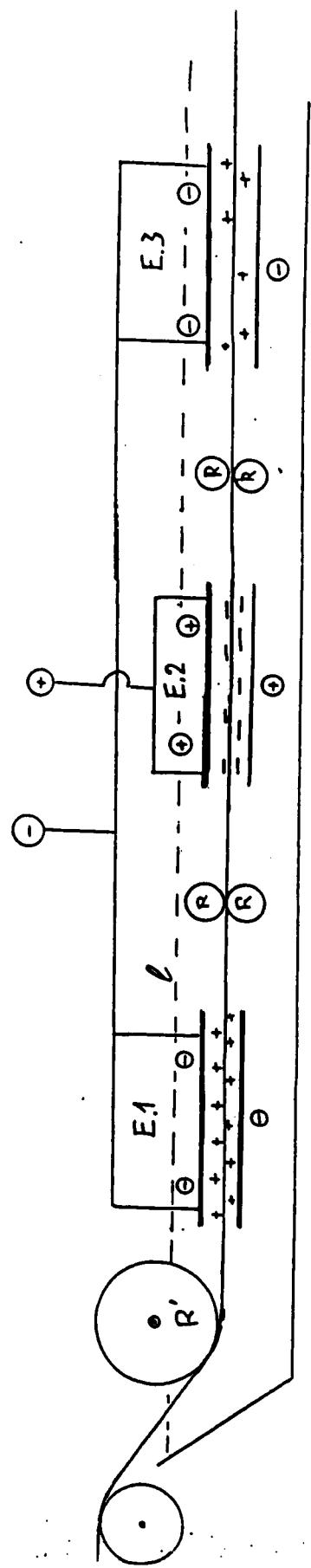
21. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il manufatto di acciaio nel passaggio in continuo nella vasca elettrolitica viene sottoposto al trattamento anodico per un tempo complessivo compreso tra 5 e 15 sec.

22. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il manufatto di acciaio nel passaggio in continuo nella vasca elettrolitica passa tra coppie di elettrodi disposti secondo la sequenza catodo/anodo/catodo in ogni unità elettrolitica.

(PAS/pd)

*Jean Gervasi*

FIG. 1



MI 98 A 301898

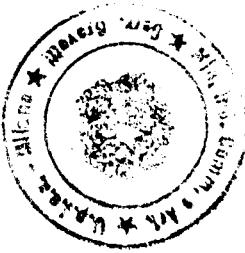
*Pain*

FIG. 2

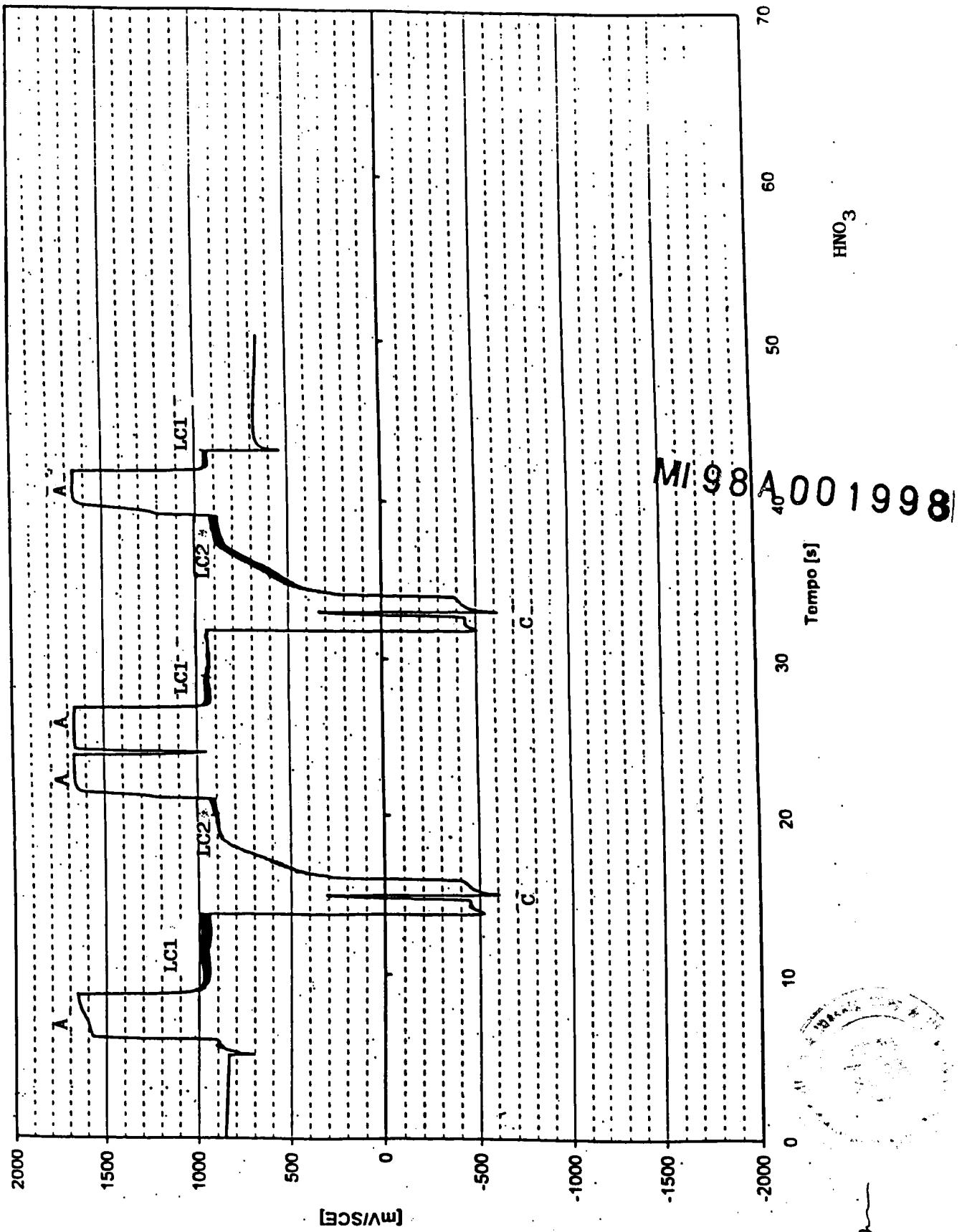
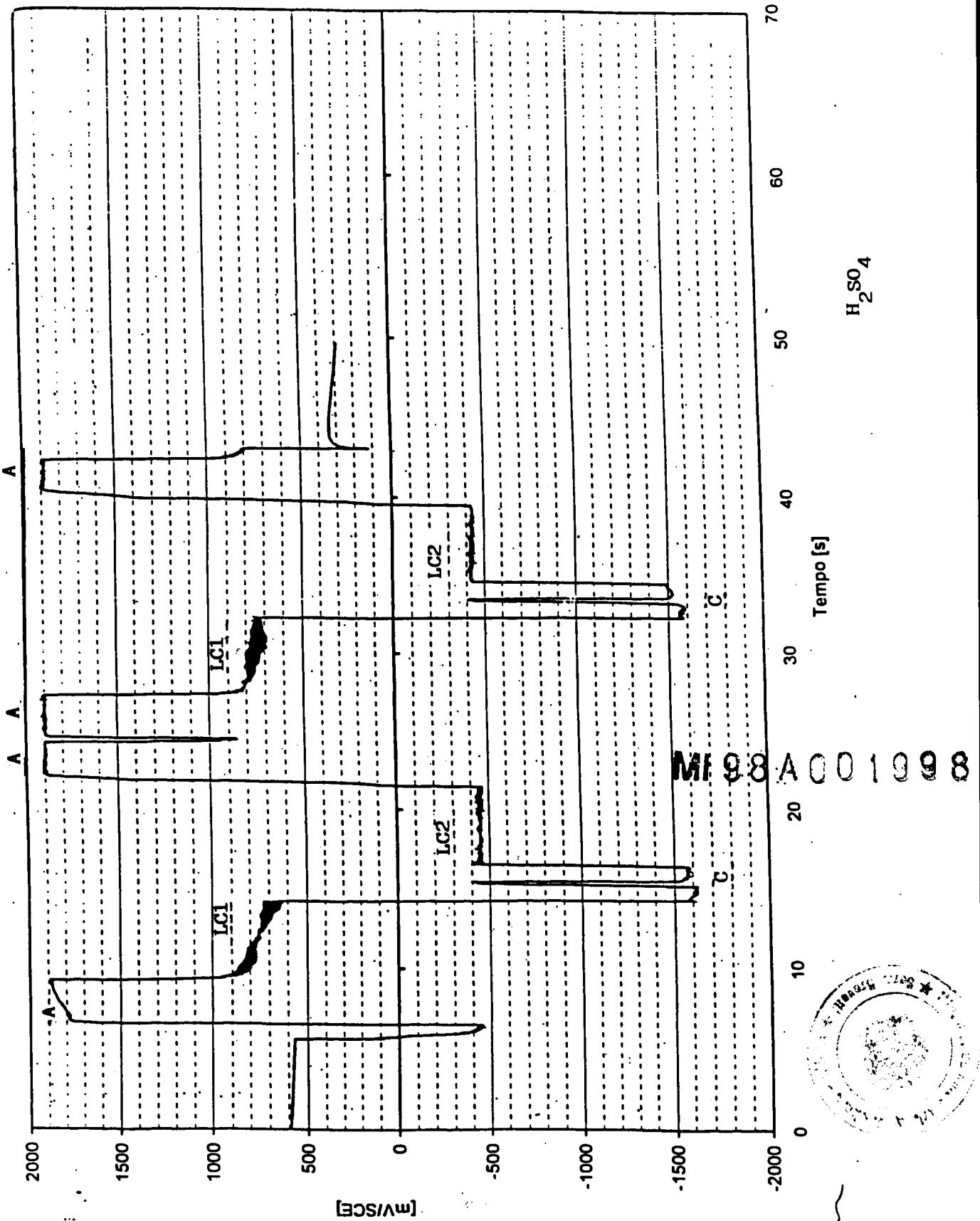


FIG. 3



*Carlo Gervasi*

FIG. 4

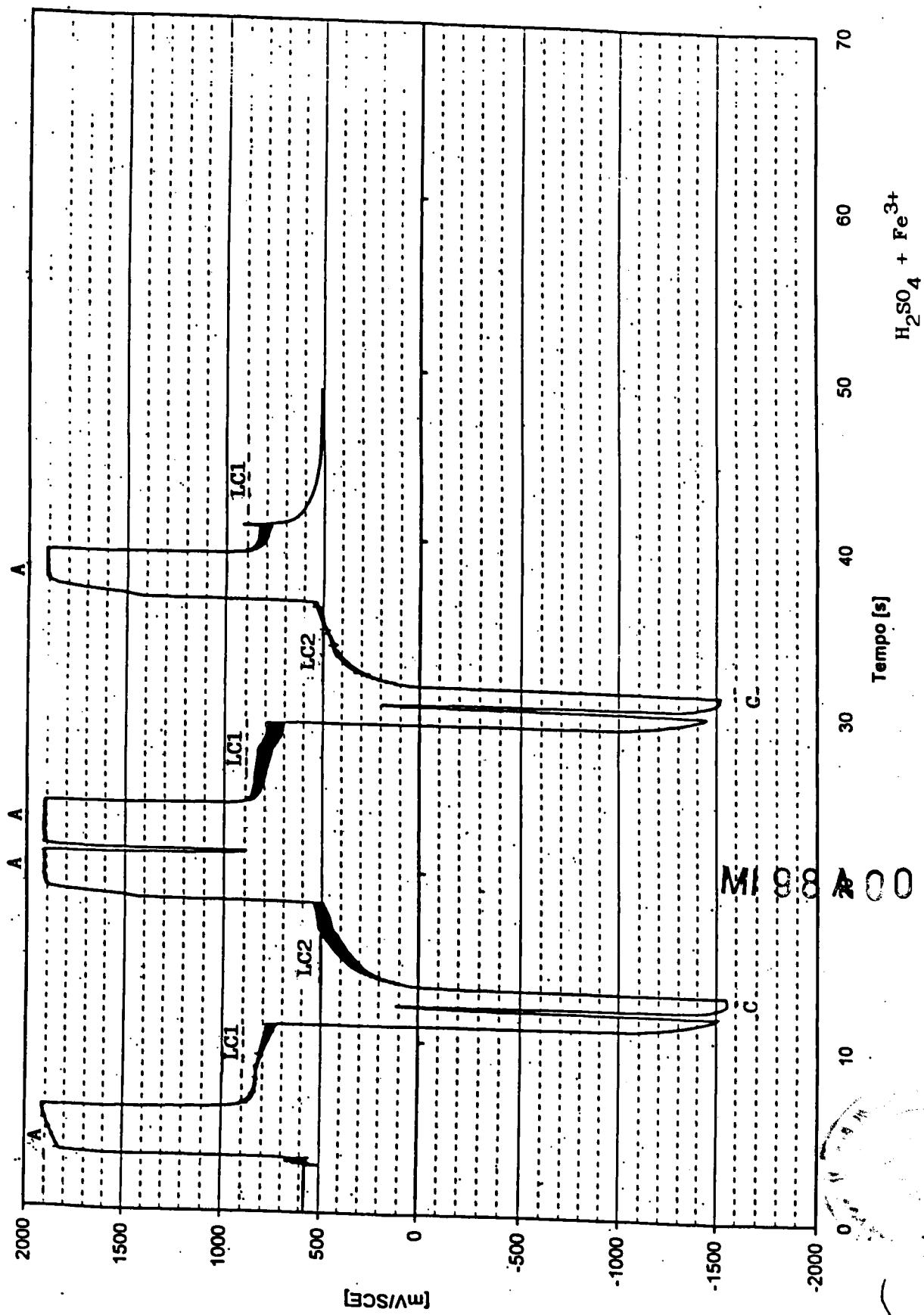
*[Signature]*

FIG. 5

