



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 168 560** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 23 F 1/26**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4895068/12, 25.07.1990
(24) Дата начала действия патента: 25.07.1990
(30) Приоритет: 26.07.1989 FR 8910093
(46) Дата публикации: 10.06.2001
(56) Ссылки: GB 1455464 A, 10.11.1976. EP 0259533 A1, 16.03.1988.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 25.03.1991
(86) Заявка РСТ: FR 90/00564 (25.07.1990)
(87) Публикация РСТ: WO 91/02109 (21.02.1991)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
ЮЖИН С.А. (FR)
(72) Изобретатель: Доминик ЭНРИЕ (FR),
Дидье ПОЛЬ (FR), Лоран ПРОС (FR)
(73) Патентообладатель:
ЮЖИН С.А. (FR)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ДЕКАПИРОВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

(57)
Изобретение относится к декапированию изделий из металлов или сплавов, содержащих металл группы титана. Ванна для декапировки содержит фтористо-водородную, серную, соляную, фосфорную или муравьиную кислоту. В нее вводят окислитель - кислород, озон, пероксид водорода, пероксид мочевины, перкислоту или персоль. Опускают декапируемое изделие. В результате взаимодействия металла с окислителем образуется перекисное соединение, содержащее металл в высшей степени

окисления. Это соединение является декапирующим агентом. Контроль за образованием соединения ведут, измеряя редокспотенциал и регулируя его в интервале от потенциала образования перекисного соединения до значения ниже потенциала пассивирования металла. Элементом группы титана является ванадий, цирконий, титан, тантал или уран. Результат изобретения: увеличение кинетики декапирования, высокое качество поверхности металлических изделий. 7 з.п. ф-лы, 1 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 168 560** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 23 F 1/26**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **4895068/12, 25.07.1990**
(24) Effective date for property rights: **25.07.1990**
(30) Priority: **26.07.1989 FR 8910093**
(46) Date of publication: **10.06.2001**
(85) Commencement of national phase: **25.03.1991**
(86) PCT application:
FR 90/00564 (25.07.1990)
(87) PCT publication:
WO 91/02109 (21.02.1991)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery",
Lebedevoy N.G.

(71) Applicant:
JuZhIN S.A. (FR)
(72) Inventor: **Dominik EhNRIE (FR),**
Did'e POL' (FR), Loran PROS (FR)
(73) Proprietor:
JuZhIN S.A. (FR)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **PROCESS OF PICKLING OF METAL PRODUCTS**

(57) **Abstract:**

FIELD: pickling of articles from metals and alloys carrying metal of titanium group.
SUBSTANCE: pickling bath contains hydrofluoric, sulfuric, hydrochloric, phosphoric or formic acid. Oxygen, ozone, hydrogen peroxide, carbamide peroxide, per acid or persalt is injected as oxidizing agent into it. Article to be pickled is immersed. Peroxide compound carrying metal in highest degree of oxidation is formed as

result of interaction of metal with oxidizing agent. This compound is utilized as pickling agent. Formation of compound is controlled by measurement of redox potential and its adjustment in interval from potential of formation of peroxide compound to value below potential of passivation of metal. Vanadium, zirconium, titanium, tantalum or uranium are elements of titanium group. EFFECT: raised pickling kinetics, high quality of surface of metal articles. 7 cl, 1 tbl

Настоящее изобретение относится к способу декапирования в кислой ванне изделий из металла или из сплава металлов, содержащих титан или, по крайней мере, один элемент из группы титана.

Известно, что в процессе обработки изделия из металла или металлических сплавов, подвергающиеся операциям обжата и термообработки, покрываются слоем окислы. Поэтому, учитывая необходимость обеспечения высокого качества поверхности готовых изделий, нужно снимать весь слой образовавшейся окислы путем операции декапирования.

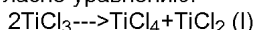
Согласно известному способу декапирование состоит в погружении конечных изделий в ванну, содержащую азотную кислоту HNO_3 и фтористоводородную кислоту HF в соотношении 6-16% HNO_3 на 1 литр и 1-5% HF на 1 литр, причем температура ванны составляет 40-60°C.

Одной из наиболее используемых для декапирования титана декапировочных ванн является таковая на основе азотной кислоты, которая ведет к выделению паров NO_2 , особенно токсичных, и нитропродуктов (нитритов и нитратов). Если предельно допустимое максимальное количество нитрата относительно высокое, то таковое, относящееся к нитритам, намного меньшее, так как нитриты приводят к образованию нитроаминов - вредных веществ.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ декапирования металлических изделий на основе меди путем обработки в растворе, содержащем 0,1-10,0 г/л кислоты, выбранной из фтористоводородной, серной, соляной и фосфорной кислот, 0,1-300 г/л окислителя - перекиси водорода и 0,001-20 г/л стабилизатора (заявка Великобритании 1455464, С 23 F 1/00, 1976).

Недостаток этого способа заключается в том, что, растворяясь, титан доводится до валентности III и образует летучие соединения.

Например, титан, растворяясь в соляной кислоте, превращается в TiCl_3 , который сублимируется, начиная с 80 °C. До сублимации TiCl_3 разлагается на $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$, согласно уравнению:



TiCl_4 особенно летуч, его упругость пара при 50°C равна 42 мм рт.ст.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа декапирования металлических изделий, позволяющего уменьшить количество используемых окислителей как основных агентов декапирования и при этом обеспечивающего высокое качество поверхности металлических изделий и увеличение кинетики процесса декапирования.

Поставленная задача решается способом декапирования изделий из металла или из сплава металлов, содержащих титан или, по меньшей мере, один элемент группы титана, в кислотной ванне в присутствии окислителя, при этом декапирование проводят перекисным соединением титана или элемента группы титана, получаемым *in situ*, в котором металл находится в высшей степени окисления, с регулированием редокс-потенциала в интервале от потенциала образования

перекисного соединения металла до значения ниже потенциала пассивирования металла.

Предпочтительно кислая ванна представляет собой ванну, содержащую кислоту, выбранную из фтористоводородной кислоты, серной кислоты, соляной кислоты, фосфорной и муравьиной кислоты, а окислитель выбирают из кислорода, озона, пероксида водорода, пероксида мочевины, перкислоты и персоли.

Предпочтительно декапирование титана или соединения титана проводят в интервале значения редокс-потенциала $[+150, -350] \text{ mV/Ag/AgCl}$.

Предпочтительно количество пероксида водорода, вводимого в кислую ванну, составляет от 0,1 до 0,5%, а количество пероксида мочевины составляет 0,2-1,2%.

В качестве перкислоты или персоли используют перкислоту или персоль титана или, по меньшей мере, одного элемента группы титана, входящего в обрабатываемое изделие.

Элементом группы титана является ванадий, цирконий, тантал или уран.

Способ по изобретению основан на том факте, что кислородные соединения металла, когда они ионизированы до высшей валентности, агрессивны по отношению к самому металлу и его оксидам, ионизированным до низшей валентности. Под ионизацией до высшей валентности понимают особенно такие ионы, как титанат; ванадат; цирконат; ниобат; танталат и уранат.

Для создания кинетики декапирования, в кислую ванну вводят агент с сильной окисляющей способностью, который вызывает образование, по крайней мере, одного надокисного соединения металла.

Нужно заметить, что титан и элементы из ряда титана с окислителями образуют кислородные соединения. В зависимости от достигнутой степени окисления, получают соединения типа:



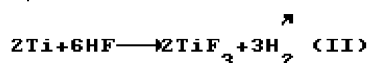
где М - титан или один из элементов химического ряда титана. Эти соединения образуют надсоли, особенно пригодные в качестве окислителей.

Механизм реакции декапирования подобен таковому различных указанных металлов и сплавов.

В качестве пояснительного примера описывается детально способ декапирования титана.

Основная кислая ванна представляет собой предпочтительно ванну из фтористоводородной кислоты, концентрация которой составляет 0,2-10 вес.%. Из других кислот могут быть использованы такие, как, например, серная кислота при условии, что они содержат перекисную форму металла из ряда титана, включенного в подвергаемое декапированию изделие.

В примере декапирования титана лабораторные опыты показали, что окисленный титан атакуется фтористоводородной кислотой согласно реакции:

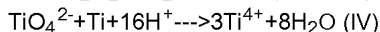
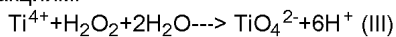


Трифторид титана превращается в

тетрафторид титана TiF_4 в присутствии избытка HF .

Для повышения кинетики декапирования в способе, согласно изобретению, образуется, по крайней мере, одно окисленное соединение металла в его высшей валентности, в случае декапирования титана - перекисное соединение титана, надтитанат, который особенно агрессивен по отношению к титану и его оксидам.

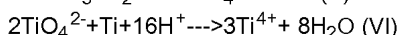
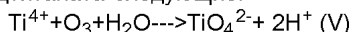
Образования надтитаната достигают, например, путем воздействия пероксида водорода на фторид титана, согласно реакциям:



В реакции (IV) нет избытка H_2 , но образуется H_2O , что снижает эффект введения H^+ в кристаллическую решетку металла или сплава, которые нужно декапировать, и этот факт способствует уменьшению охрупчивания декапированного изделия.

Надтитанат также может быть получен путем воздействия пероксида мочевины, при разложении которого образуется пероксид водорода. Это соединение твердое, следовательно, более легко транспортируемое.

С другой стороны, образование надтитаната может быть достигнуто за счет введения озона в ванну. Реакции образования надтитаната следующие:



Озон может быть заменен кислородом.

Известно, что введение надсоли в кислую среду дает за счет разложения пероксид водорода. Надсоли используются предпочтительно следующие: перманганаты, надсульфаты, надтитанаты, надванадаты, надбораты.

Также могут быть использованы надкислоты, разлагающиеся также до H_2O_2 в кислой среде. Можно назвать, например: надборную кислоту, надтитановую кислоту, надуксусную кислоту, надсерную кислоту, которые используются также в других областях промышленности.

Образование иона TiO_4^{2-} контролируется измерением окислительно-восстановительного потенциала ванны для декапирования. РЕДОКС-потенциал - это разница между потенциалом, измеряемым между некорродируемым электродом (например, из платины) и стандартным электродом (например, $Ag/AgCl$ или насыщенным каломельным), причем эти оба электрода погружены в изучаемую ванну. Измеренная величина позволяет, с одной стороны, характеризовать окисляющую способность ванны для декапирования и, с другой стороны, снова установить ванну путем введения химических соединений, чтобы сохранить определенную окисляющую способность ванны. Для декапирования титана или соединения титана окислительно-восстановительный потенциал предпочтительно находится в интервале: (+150, -350) мВ/Ag/AgCl.

Способ согласно изобретению улучшает эффективность декапирования титана и его

сплавов, элементов из группы титана и сплавов, используя исходную ванну, содержащую предпочтительно только одну кислоту, основным окислителем при этом является перекисное соединение титана или элемента из группы титана.

В примере декапирования титана по способу согласно изобретению, весовые потери гладких изделий составляют 40-80 г/м². Состояние полученной поверхности сравнимо с таковым, полученным с помощью нитро-фтористоводородного способа.

Эффекта нердекапирования не наблюдалось. Использование пероксида водорода дает обработанную полированную поверхность и эстетический внешний вид.

Было проведено декапирование циркония в ванне ($HF+H_2O_2$).

Декапирование циркония протекает при потенциале, установленном на значении 280 мВ по отношению к паре $Ag/AgCl$.

Исследуемые образцы отбирались из труб, выполненных из сплава с цирконием.

Декапирование проходило в ванне, содержащей фтористоводородную кислоту и перекись водорода.

Для сравнения проведено также декапирование в классической ванне, состоящей из фтористоводородной кислоты и азотной кислоты.

После декапирования образцы взвешивались с целью определения потери веса (в г/м²), исследовались визуально и под электронным микроскопом.

Полученные результаты сведены в таблицу 1.

Ванна ($HF+H_2O_2$) дает блестящую и ровную поверхность, что оценивается как совершенно удовлетворительная. По сравнению с классической ванной ($HF+HNO_3$) последняя имеет скорость растворения в три раза худшую, т.е. при работе с ванной согласно изобретению наблюдается увеличение кинетики реакции.

Следовательно, ванна ($HF+H_2O_2$) придает трубам не только прекрасный внешний вид, довольно схожий с тем, который получают в классической ванне, но и создает отчетливо меньшие потери веса обрабатываемого металла при увеличении кинетики реакции декапирования.

Особенностью способа согласно изобретению является то, что окислитель получается "in situ" без добавления токсических или загрязняющих веществ.

Реакция декапирования реализуется в основном за счет надтитаната и/или перекиси элементов ряда титана; расход фтористоводородной кислоты уменьшен.

Этот способ не создает загрязнения в атмосферном воздухе; эфлюенты могут быть обработаны и рециркулированы, что вызывает повышение продолжительности использования ванн для декапирования.

Образование перекисных соединений (надтитанаты, надцирконаты, надтанталаты, надниобаты, надуранаты, надванадаты) требует добавления пероксида водорода, особенно благоприятного в экологическом отношении вещества, так как оно разлагается на воду и кислород, пригодные для биогенеза элементы.

Способ согласно изобретению приводит, следовательно, к уменьшению, даже к

устранению, токсичных веществ в атмосфере и в эфлюентах.

Способ согласно изобретению представляет собой экологически чистый способ.

Использование окисляющей ванны, без избытка водорода, позволяет избегать диффузии водорода в ячейки металлической решетки декапированной детали, как это получается в ванне-восстановителе. Таким образом снижают охрупчивание декапированных изделий.

Формула изобретения:

1. Способ декапирования изделий из металла или сплава металлов, содержащих титан или по меньшей мере один элемент группы титана в кислотной ванне в присутствии окислителя, отличающийся тем, что декапирование проводят перекисным соединением титана или элемента группы титана, получаемым в результате взаимодействия металла и окислителя и содержащим металл в высшей степени окисления, с регулированием редокс-потенциала в интервале от потенциала образования перекисного соединения металла до значения ниже потенциала пассивирования металла.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что

кислотная ванна представляет собой ванну, содержащую кислоту, выбранную из фтористо-водородной кислоты, серной кислоты, соляной кислоты, фосфорной и муравьиной кислоты.

5 3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что окислитель выбирают из кислорода, озона, пероксида водорода, пероксида мочевины, перкислоты и персоли.

10 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что декапирование титана или соединения титана проводят в интервале значения редокс-потенциала (+150, -350)mV/Ag/AgCl.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что количество пероксида водорода, вводимого в кислотную ванну, составляет от 0,1 до 0,5 вес. %.

15 6. Способ по п.3, отличающийся тем, что количество пероксида мочевины, вводимое в ванну, составляет 0,2 - 1,2 вес. %.

20 7. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве перкислоты или персоли используют перкислоту или персоль титана или по меньшей мере одного элемента группы титана, входящего в обрабатываемое соединение.

25 8. Способ по одному из пп.1 - 7, отличающийся тем, что элементом группы титана является ванадий, цирконий, тантал или уран.

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

<u>состав ванны</u>	<u>потери веса</u>		
12 мин в ванне ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$)	299 г/м ²	376 г/м ²	216 г/м ²
при 20°C			
12 мин в ванне	157 г/м ²	162,4 г/м ²	140 г/м ²
($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$) конц. 30 г/л при	прекрасный	прекрасный	прекрасный
20° E=280 мV Ag/AgCl	внешний вид	внешний вид	внешний вид

RU 2168560 C2

RU 2168560 C2