

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 415 807 A2**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90402144.1**

51 Int. Cl.⁵: **C23G 1/10**

22 Date de dépôt: **25.07.90**

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

30 Priorité: **26.07.89 FR 8910093**

43 Date de publication de la demande:
06.03.91 Bulletin 91/10

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

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

72 Inventeur: **Henriet, Dominique**
6, Allée
F-78240 Chambourcy(FR)
Inventeur: **Paul, Didier**
43 Rue de la Convention
F-71130 Gueugnon(FR)
Inventeur: **Prost, Laurent**
151 Rue Léon Ecoffet
F-73400 Ugine(FR)

74 Mandataire: **Varady, Peter et al**
Cabinet Lavoix 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cedex 09(FR)

54 **Procédé de décapage en bain acide de produits métalliques contenant du titane ou un élément chimique de la famille du titane.**

57 Le procédé de décapage en bain acide contenant un oxydant est caractérisé en ce que pour augmenter la cinétique du décapage, on forme au moins un composé peroxygéné du titane ou au moins d'un élément de la famille du titane inclus dans le produit à décaper, le métal étant ionisé à une valence supérieure, on contrôle la formation du composé peroxygéné par une mesure du potentiel redox, et on limite la quantité d'agent oxydant de façon à conserver un potentiel d'oxydoréduction au-dessous du potentiel de passivation du produit métallique.

EP 0 415 807 A2

La présente invention concerne un procédé pour effectuer le décapage, en bain acide, de produits métalliques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane.

On sait, dans le domaine de la métallurgie, qu'au cours de l'élaboration, les produits métalliques ou les alliages métalliques, soumis à des opérations de corroyage et de traitement thermique, se recouvrent d'une couche de calamine. Aussi faut-il, compte de la nécessité d'obtenir une belle quantité de surface sur les produits finis, enlever la totalité de la couche de calamine formée par une opération de décapage.

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

L'un des bains de décapage le plus employé pour décaper le titane est à base d'acide nitrique, acide qui conduit à la création de vapeur NO₂ particulièrement toxique, et de produits nitrés dans les effluents (nitrites et nitrates). Si la teneur limite maximale autorisée de nitrate est relativement élevée, celle relative aux nitrites est beaucoup plus faible car les nitrites conduisent à la formation de nitrosamines, substances nocives.

On connaît également un procédé de décapage des produits métallurgiques à base de titane consistant en l'utilisation de bain composé d'un mélange d'acides halogénés contenant principalement de l'acide chlorhydrique HCl et fluorhydrique HF.

L'inconvénient de ce procédé est qu'en se dissolvant, le titane est réduit à la valence III et forme des composés volatils.

Par exemple, le titane en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique se transforme en TiCl₃ qui se sublime dès 80° C. Avant sublimation, le TiCl₃ se décompose en TiCl₄ + TiCl₂ suivant l'équation :

$$2 \text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2 \quad (I)$$

Le TiCl₄ est particulièrement volatil, sa tension de vapeur à 50° C étant égale à 42 mm de Hg.

L'invention a pour objet un procédé de décapage en milieu acide de produits métallurgiques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane, procédé par lequel on introduit dans le bain acide un oxydant, évitant les inconvénients des procédés de décapage décrits ci-dessus, caractérisé en ce que, pour augmenter la cinétique de décapage,

- on forme au moins un composé peroxygéné du titane ou au moins d'un élément de la famille du titane inclus dans le produit à décaper, le métal étant ionisé à une valence supérieure,

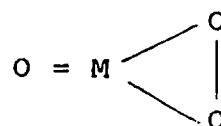
- on contrôle la formation du composé peroxygéné par une mesure du potentiel redox, et
- on limite la quantité d'agent oxydant de façon à conserver un potentiel d'oxydoréduction au-dessous du potentiel de passivation du produit métallique.

Un tel procédé est basé sur le fait que les composés oxygénés du métal, lorsqu'ils sont ionisés à une valence supérieure, sont agressifs vis à vis du métal lui-même et de ses oxydes ionisés à une valence inférieure. On entend par ionisation à une valence supérieure notamment les ions tels que titanate, vanadate; zirconate, niobate, tantalate et uranate.

De préférence, le bain acide de décapage est un bain contenant essentiellement un acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, et l'acide formique, mais on peut utiliser un autre acide pouvant décaper le titane oxydé ou un mélange d'acides minéraux tel que HF-H₂SO₄.

Pour engendrer la cinétique de décapage, on introduit dans le bain acide un agent à fort pouvoir oxydant, qui entraîne la formation d'au moins un composé peroxygéné du métal.

Il est à remarquer que le titane et les éléments de la famille du titane forment avec les oxydants des composés oxygénés. Suivant le degré d'oxydation atteint on obtient des composés du type



M étant le Ti ou un des éléments de la famille chimique du Ti. Ces composés constituent des persels, substances particulièrement oxydantes.

De préférence l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée ou un gaz tel que l'ozone ou l'oxygène.

Le peroxyde d'hydrogène est introduit directement dans le bain acide en une quantité inférieure à 0,50% en poids; il peut être aussi introduit sous la forme d'un persel ou d'un peracide, corps qui par décomposition en milieu acide donne du peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'urée peut être utilisé en une quantité inférieure à 1,2% en poids.

La description qui suit fera mieux comprendre l'invention.

Le procédé selon l'invention concerne un procédé de décapage en bain acide de produits métalliques ou d'alliages métalliques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane notamment le vanadium, le zirconium, le niobium, le tantale et l'uranium.

Le mécanisme de la réaction de décapage sera semblable pour les différents métaux cités et

pour les alliages.

A titre d'exemple explicatif, nous décrivons en détail le procédé de décapage du titane.

Le bain acide de base est préférentiellement un bain d'acide fluorhydrique dont la concentration est comprise dans l'intervalle 0,2-10 % en poids. D'autres acides peuvent être utilisés comme par exemple l'acide sulfurique, à condition qu'ils contiennent une forme peroxygénée de l'élément métallique de la famille du titane inclus dans le produit à décaper.

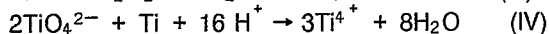
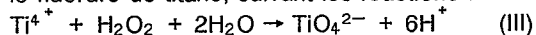
Dans l'exemple de décapage du titane des essais de laboratoire ont montré que le titane oxydé était attaqué par l'acide fluorhydrique suivant la réaction :



Le trifluorure de titane se transforme en tétrafluorure TiF_4 en présence d'un excès de HF.

Pour augmenter la cinétique de décapage le procédé selon l'invention consiste à former au moins un composé oxygéné du métal ionisé à sa valence supérieure et dans le cas du décapage du titane un composé peroxygéné du titane, le pertitanate, lequel est particulièrement agressif vis-à-vis du titane et de ses oxydes.

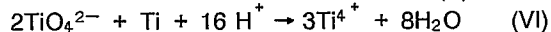
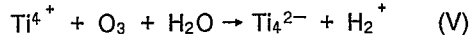
La formation de pertitanate est obtenue par exemple par l'action du peroxyde d'hydrogène sur le fluorure de titane, suivant les réactions :



Dans la réaction (IV), il n'y a plus excès de H^+ mais formation d' H_2O , ce qui réduit l'effet de l'introduction de H^+ dans les mailles du réseau cristallin du métal ou de l'alliage à décaper et de ce fait réduit la fragilisation du produit décapé.

Le pertitanate peut être aussi obtenu par l'action de peroxyde d'urée qui, par décomposition, donne du peroxyde d'hydrogène. Ce composé est solide, donc plus facilement transportable.

D'une autre façon, la formation du pertitanate peut être obtenue en injectant de l'ozone dans le bain. Les réactions de formation du pertitanate sont alors :



L'ozone peut être remplacé par de l'oxygène.

Il est connu que l'introduction d'un persel dans un milieu acide donne par décomposition un peroxyde d'hydrogène. Les persels pouvant être utilisés sont notamment : les permanganates, les persulfates, les pertitanates, les pervanadates, les perborates ...

Les peracides se décomposant aussi en H_2O_2 dans un milieu acide peuvent être utilisés. On peut citer notamment : l'acide perborique, l'acide pertitanique, l'acide peracétique, l'acide persulfurique qui sont principalement des acides utilisés dans d'au-

tres domaines de l'industrie.

La formation de l'ion TiO_4^{2-} est contrôlée par mesure du potentiel d'oxydo-réduction du bain de décapage. Le potentiel REDOX est la différence de potentiel mesurée entre une électrode non corrodable (par exemple de platine) et une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl ou calomel saturé), ces deux électrodes étant immergées dans le bain à étudier. La valeur mesurée permet, d'une part, de caractériser le pouvoir oxydant du bain de décapage et d'autre part, de réajuster le bain par introduction de composés chimiques afin de conserver un pouvoir oxydant déterminé du bain. Pour le décapage du titane ou d'un composé du titane, le potentiel d'oxydoréduction est notamment compris dans l'intervalle :

(+ 150, - 350) mV/Ag/AgCl.

Le procédé selon l'invention améliore l'efficacité de décapage du titane et de ses alliages, des éléments de la famille chimique du titane et leurs alliages et cela en utilisant un bain de base ne contenant de préférence qu'un seul acide, bain oxydant dont l'agent oxydant principal est un composé peroxygéné du titane ou d'un élément de la famille du titane.

Dans un exemple de décapage du titane par le procédé selon l'invention, la perte en poids de produits plats est de 40 à 80 g/m². L'état de surface obtenu est comparable à celui obtenu à l'aide du procédé nitro-fluorhydrique. Il ne se produit pas d'effet de surdécapage. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène donne une surface traitée, blanchie et d'aspect esthétique appréciable.

L'intérêt du procédé selon l'invention réside en particulier dans le fait que l'oxydant est créé "in situ" sans addition de substances toxiques ou polluantes.

La réaction de décapage étant réalisée principalement par le pertitanate et/ou un peroxyde des éléments de la famille du titane, la consommation en acide fluorhydrique est réduite.

Ce procédé n'engendre pas de pollution dans l'air atmosphérique; les effluents peuvent être de plus traités et recyclés, ce qui entraîne une augmentation de la durée d'utilisation des bains de décapage.

La formation de composés peroxygénés (pertitanates, perzirconates, pertantalates, perniobates, peruranates, pervanadates) requiert l'addition de H_2O_2 , substance particulièrement intéressante sur le plan écologique car elle se décompose en H_2O et O_2 , élément favorable à la biogenèse.

Le procédé selon l'invention conduit donc à la diminution, voire à la suppression, de substances toxiques dans l'atmosphère et dans les effluents.

En ce qui concerne les effluents et les bains usés, le traitement est en conformité vis-à-vis des instructions ministérielles des pays industrialisés.

Par exemple, un traitement par le lait de chaux conduit à une précipitation des hydroxydes métalliques sans rejet de formes anioniques toxiques, ce qui n'est pas le cas des nitrates, tous solubles dans l'eau. Le procédé selon l'invention est un procédé propre et écologique.

L'utilisation d'un bain oxydant, sans excès d'hydrogène, évite la diffusion de l'hydrogène dans les mailles du réseau métallique de la pièce décappée, comme cela se produit dans un bain réducteur. On réduit ainsi la fragilisation des produits décappés.

Revendications

1. Procédé de décapage en bain acide de produits métalliques ou d'alliages métalliques contenant du titane ou au moins un élément de la famille chimique du titane, par lequel on introduit dans le bain acide un oxydant, caractérisé en ce que pour augmenter la cinétique du décapage,

- on forme au moins un composé peroxygéné du titane ou au moins d'un élément de la famille du titane inclus dans le produit à décaper, le métal étant ionisé à une valence supérieure,

- on contrôle la formation du composé peroxygéné par une mesure du potentiel redox, et

- on limite la quantité d'agent oxydant de façon à conserver un potentiel d'oxydoréduction au-dessous du potentiel de passivation du produit métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain acide est un bain contenant un acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et l'acide formique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un gaz choisi parmi l'oxygène et l'ozone.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde d'urée.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour le décapage du titane ou d'un composé du titane, le potentiel d'oxydoréduction est compris dans l'intervalle :

(+ 150, - 350) mV/Ag/AgCl.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène introduit dans le bain acide est inférieur à 0,5% en poids.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'urée introduit dans le bain acide est inférieur à 1,2% en poids.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un per-

sel.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de fort pouvoir oxydant est un persel au titane ou au moins d'un élément de la famille chimique du titane inclus dans le produit à décaper.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un peracide.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un peracide du titane ou au moins d'un élément de la famille chimique du titane inclus dans le produit à décaper.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'élément de la famille chimique du titane est le vanadium, le zirconium, le niobium, le tantale ou l'uranium.