

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 452**

51 Int. Cl.:

C25F 1/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2012 PCT/US2012/057191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13049103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2012 E 12775373 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2761063**

54 Título: **Decapado de acero inoxidable en un baño ácido electrolítico oxidante**

30 Prioridad:

26.09.2011 US 201161539259 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.03.2017

73 Titular/es:

**AK STEEL PROPERTIES, INC. (100.0%)
9227 Centre Pointe Drive
West Chester, OH 45069, US**

72 Inventor/es:

**GLASS, AMANDA, R.;
RODABAUGH, RONALD, D. y
PRICE, DAVID, M.**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 605 452 T3

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

Decapado de acero inoxidable en un baño ácido electrolítico oxidante

5 Prioridad

Esta solicitud reivindica la prioridad para la Solicitud de patente provisional estadounidense N.º de serie 61/539,259, presentada el 26 de septiembre de 2011, con el título "DECAPADO DE ACERO INOXIDABLE EN UN BAÑO ÁCIDO ELECTROLÍTICO OXIDANTE".

10

Antecedentes

El recocido de una tira de metal tal como una tira de acero inoxidable puede dar como resultado la formación de óxidos en la superficie de la tira de metal. Estos óxidos están comprendidos, por ejemplo, hierro, cromo, níquel y otros óxidos de metal asociados y se eliminan o reducen antes de utilizar la tira. Los óxidos de acero inoxidable, sin embargo, pueden ser resistentes a los tratamientos de ácidos comunes. Además, estos óxidos se adhieren firmemente al metal base y, por lo tanto, pueden requerir craqueo a escala mecánica tal como limpieza con chorro de perdigones, plegado por rodillos o nivelación de la tira de metal o tratamiento con baño de sal electrolítico y/o fundido antes del decapado (eliminación de los óxidos en la superficie de la tira) ya sea para soltar estos óxidos o para hacer que la superficie de óxido sea más porosa antes de decapar la tira.

Tradicionalmente, los óxidos en la superficie del acero inoxidable se han eliminado o "eliminado por decapado", usando ácido nítrico en combinación con ácido fluorhídrico o usando una combinación de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico, tal como se divulga en la patente US-6.645.306, titulada "Esquema de decapado con peróxido de hidrógeno para grados de acero inoxidable", emitida el 11 de noviembre de 2003. Tales ácidos, particularmente, ácido fluorhídrico, son caros. Además, el ácido nítrico no se considera ecológico.

El documento WO 03/0521165 A1 describe un proceso de múltiples etapas para el descascarillado, decapado y acabado/pasivación de tiras de acero inoxidable ferrítico o no ferrítico. El proceso comprende una etapa de cambio de escala electrolítica de dos etapas utilizando en la primera etapa una solución acuosa que comprende de 10 a 250 g/l de H₂SO₄ con <80 g/l de Fe disuelto totales y opcionalmente Fe³⁺ ≥ 15 g/l y Fe³⁺/Fe²⁺ ≥ 1,0, y en la segunda etapa una solución acuosa que comprende de 10 a 250 g/l de H₂SO₄ con 80 g/l de Fe disuelto total y opcionalmente Fe³⁺/Fe²⁺ > 1,0. Dicho proceso comprende además una etapa de decapado químico mediante una solución acuosa que comprende H₂SO₄ y HF.

El documento WO 02/086199 A2 se refiere al descascarillado electrolítico en condiciones de densidad de corriente especificadas en varias soluciones de ácido fuerte.

El documento WO 99/32690 A1 no describe un proceso de decapado electrolítico para una tira de acero inoxidable ferrítica usando una mezcla de H₂SO₄ y un exceso de un agente oxidante tal como H₂O₂, en ausencia de HF, ni describe un proceso de decapado electrolítico para una tira de acero inoxidable utilizando una mezcla de 10 g/l a 200 g/l de H₂SO₄ y un exceso de un agente oxidante tal como H₂O₂.

El documento WO 99/32690 A1 no describe un proceso de decapado electrolítico para una tira de acero inoxidable ferrítica usando una mezcla de H₂SO₄ y un exceso de un agente oxidante tal como H₂O₂, en ausencia de HF, ni describe un proceso de decapado electrolítico para una tira de acero inoxidable utilizando una mezcla de 10 g/l a 200 g/l de H₂SO₄ y un exceso de un agente oxidante tal como H₂O₂.

La presente solicitud describe un proceso para decapar acero inoxidable preparando una mezcla de un ácido tal como ácido sulfúrico (H₂SO₄), un exceso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y al menos un conjunto de electrodos que incluye al menos uno de un cátodo o ánodo y aplicar una corriente a una tira de metal (tal como una tira de acero inoxidable) que corre a través de la mezcla. Debido a un exceso de H₂O₂, todo el sulfato ferroso se convierte en sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃), que actúa como un agente oxidante en sí mismo. El proceso permite una reducción del total de los productos químicos consumidos en el proceso de decapado en comparación con los procesos de decapado conocidos y particularmente una reducción de ácido nítrico (HNO₃) y/o ácido fluorhídrico (HF) en comparación con los procesos de decapado conocidos. Además, determinados aceros inoxidables ferríticos se pueden decapar sin incluir HF en un proceso de decapado que utiliza la mezcla descrita anteriormente de un ácido tal como ácido sulfúrico (H₂SO₄), un exceso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y al menos un conjunto de electrodos.

60 Breve descripción de los dibujos

Si bien la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que destacan particularmente y reivindican de forma particular la invención, se cree que la presente invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción de determinados ejemplos tomados junto con los dibujos adjuntos en los cuales los números de referencia similares identifican los mismos elementos y en los cuales:

65

La FIG. 1 ilustra un esquema de una disposición de tres cubas de decapado de la técnica anterior de una tira de acero inoxidable;

5 La FIG. 2 ilustra un esquema de una disposición de tres cubas de decapado de una tira de acero en el que la primera cuba incluye un conjunto de electrodos cátodo-ánodo-cátodo y

La FIG. 3 ilustra un esquema de una disposición electrolítica de una cuba de decapado de una tira de acero inoxidable.

10 Los dibujos no pretenden ser limitativos de forma alguna y se contempla que se pueden realizar varias realizaciones de la invención en diversas formas diferentes, incluyendo aquellas no ilustradas necesariamente en los dibujos. Los dibujos adjuntos que se incorporan y forman parte de la memoria descriptiva ilustran varios aspectos de la presente invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención; se entiende, sin embargo, que esta invención no se limita a las disposiciones exactas que se muestran.

15

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción de determinados ejemplos no se debería usar para limitar el alcance de la presente invención. Otros ejemplos, características, aspectos, modalidades y ventajas del nuevo proceso de decapado serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción. Tal como se apreciará, la invención es capaz de otros aspectos diferentes y obvios, todo sin apartarse de la invención. Por consiguiente, los dibujos y descripciones se deberían considerar como de naturaleza ilustrativa y no limitativa.

20 La presente divulgación se refiere a un proceso para decapar metal y en particular para decapar una tira de acero inoxidable laminada en caliente, laminada en caliente y recocida o laminada en frío y recocida que se procesa en una forma continua. El proceso comprende al menos un tanque de decapado y opcionalmente puede incluir al menos uno de un tanque de pre decapado, un tanque de cepillo depurador, un tanque de desengrase, una unidad de filtración o un intercambiador de calor. Por ejemplo, el proceso puede comprender una serie de etapas previas al decapado que son mecánicas y/o químicas, uno o más tanques de decapado y una etapa de postratamiento para enjuagar y secar el material tratado, todos los cuales se conocen en la técnica. Una etapa de pretratamiento puede incluir, por ejemplo, limpieza con chorro de perdigones, nivelado de estiramiento, una exposición a baño fundido o un paso de pretratamiento adecuado como será evidente para un experto en la técnica en vista de las enseñanzas de la presente memoria. Estas etapas pretratamiento craquean mecánicamente y/o eliminan las escamas y/o reducen químicamente una capa de escamas en una tira de metal para preparar la tira de metal para un decapado más eficaz.

25 La naturaleza de los óxidos y los tratamientos para retirarlos del metal base dependen de la composición de la aleación del metal base. Los aceros inoxidables son ricos en cromo (Cr) y cuando se calientan forman óxidos ricos en Cr. Los óxidos ricos en Cr son relativamente resistentes/pasivos al ataque por la mayoría de los ácidos. Generalmente, requieren el uso de una combinación de ácidos tales como ácido nítrico (HNO_3) y ácido fluorhídrico (HF) para retirarlos completamente. Una función del HF es penetrar el óxido rico en Cr protector y luego permitir que los ácidos oxidantes tales como HNO_3 disuelvan el metal base sin Cr y eviten la pasivación prematura del metal base antes de retirar completamente la capa de óxido. El HF es un producto químico caro y el uso de HNO_3 no suele considerarse debido a problemas ambientales.

40 El proceso descrito reduce las concentraciones requeridas de ácidos, particularmente HNO_3 y/o HF sin impacto negativo sobre las velocidades de producción usando la potencia de decapado adicional de al menos un conjunto de electrodos que tiene al menos un cátodo y al menos un ánodo, un exceso de un agente oxidante tal como H_2O_2 . El exceso del agente oxidante crea otro agente oxidante y la potencia del otro agente oxidante, tal como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, actúa para atacar agresivamente el óxido rico y así liberar/elevar el óxido del metal base. El proceso permite una reducción de los productos químicos totales consumidos en el proceso de decapado en comparación con procesos de decapado conocidos y una reducción del ácido nítrico (HNO_3) y/o ácido fluorhídrico (HF) en comparación con procesos de decapado conocidos.

45 En los métodos de decapado conocidos, el material de metal laminado en caliente, material de metal laminado en caliente y recocido y/o material de metal laminado en frío y recocido tal como una tira de acero inoxidable se procesan en una combinación de ácidos mezclados y se exponen a una serie de tanques o cubas de decapado. En un proceso conocido, un primer tanque puede incluir ácido sulfúrico (H_2SO_4) y HF. Un segundo tanque puede incluir HNO_3 y HF. Un tanque final puede incluir HNO_3 para pasivar la superficie de la tira de metal, la cual a continuación se enjuaga y seca. La FIG. 1 muestra un método de decapado de la técnica anterior conocido que tiene tres tanques. El primer tanque 10 incluye H_2SO_4 y también puede incluir HF. El segundo tanque 12 incluye HNO_3 y HF. El tercer tanque 14 incluye HNO_3 . La tira de acero inoxidable 16 pasa en una forma continua a través de cada uno del primer tanque 10, segundo tanque 12 y tercer tanque 14 en la dirección de la flecha A.

60 Se divulga un proceso que puede reducir o eliminar la necesidad del baño de HNO_3 y HF en el segundo tanque para aceros inoxidables ferríticos y reducir las concentraciones necesarias en tal baño de HNO_3 y HF para aceros

65

inoxidables asuteníticos y martensíticos.

El proceso divulgado sigue una o más de las etapas de pretratamiento descritas anteriormente en el párrafo [0011]. Después de las etapas de pretratamiento, la tira de metal se sumerge en un primer baño de decapado electrolítico que comprende una composición ácida y un agente oxidante. El ambiente ácido puede incluir H_2SO_4 , por ejemplo, y también puede incluir HF. Determinados aceros inoxidables ferríticos no requerirán HF en esta etapa del proceso. Uno de los agentes oxidantes puede ser, por ejemplo, sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), que se puede crear inyectando continuamente otro agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el H_2O_2 se puede mantener en exceso respecto a los metales disueltos de modo que el H_2O_2 existiría a una concentración mayor de la necesaria para convertir todo el metal ferroso en metal férrico. Por ejemplo, a medida que la escama de óxidos en una tira de acero se disuelve por un proceso de decapado, los metales ferrosos se disuelven en la mezcla de decapado como sulfato ferroso. El sulfato ferroso ralentiza la reacción química asociada con una velocidad de decapado. El sulfato ferroso se puede convertir en sulfato férrico mediante un agente oxidante tal como H_2O_2 o HNO_3 , por ejemplo. El sulfato férrico actúa ventajosamente como un acelerador de la velocidad de reacción de decapado químico. Una cantidad en exceso de H_2O_2 asegura que se ha realizado una conversión completa de sulfato ferroso a sulfato férrico.

Se usan electrodos para aplicar una corriente a la tira de metal que se encuentra sumergida en este baño. Un conjunto de electrodos puede incluir al menos uno de un cátodo o un ánodo, donde una tira de metal puede actuar como el otro de un cátodo o un ánodo para conducir corriente. Por ejemplo, en un proceso de decapado en lote, se sumergen bobinas de alambre de acero, o partes de acero, en una unidad separada, en vez de una tira continua, en un lote que contiene una mezcla de decapado. En este caso, un cátodo puede estar presente en la mezcla y la parte de acero puede actuar como ánodo. De manera adicional o alternativa, para un proceso en lote o un proceso continuo, se puede usar, por ejemplo, un conjunto de electrodos, al menos un cátodo y al menos un ánodo. La disposición puede ser una disposición de un conjunto de electrodos cátodo-ánodo-cátodo, aunque se pueden usar, de manera adicional o alternativa, otras disposiciones de conjunto de electrodos que serán evidentes para un experto en la técnica en vista de las enseñanzas de la presente memoria. Por ejemplo, se puede usar un único conjunto de electrodos que incluye un cátodo y un ánodo. Con el baño de decapado electrolítico descrito anteriormente, no se requiere el control de la relación entre iones férricos y ferrosos en el baño de decapado.

El uso de tal solución como el primer baño de decapado descrito anteriormente ventajosamente desescama la mayoría de los aceros inoxidables ferríticos y reduce significativamente una capa de escamas de los aceros inoxidables austeníticos que luego pueden necesitar un segundo baño de decapado que contiene concentraciones reducidas de ácidos tales como HNO_3 y/o HF, para retirar de forma suficiente cualquier capa de óxido/escama restante. Si bien el proceso divulgado no necesita un tercer baño de HNO_3 para obtener una tira de metal limpia y decapada en aceros inoxidables ferríticos, dicho tercer baño se puede usar para pasivar una superficie de la tira de metal tratada.

La FIG. 2 muestra un ejemplo del proceso divulgado usando un baño de decapado electrolítico después del recocido y el tratamiento con sal fundida de una tira de acero 16. El primer tanque 20 incluye un baño de H_2SO_4 y HF que tiene conjuntos de electrodos 22, 24 y 26 organizados como una disposición 28 a través de la cual discurre la tira de acero inoxidable 16 en una forma continua y en la dirección de la flecha A. El primer tanque 20 puede contener, por ejemplo, de aproximadamente 10 g/l a aproximadamente 200 g/l de H_2SO_4 , o de aproximadamente 30 g/l a aproximadamente 120 g/l de H_2SO_4 , o de aproximadamente 25 g/l a aproximadamente 35 g/l de H_2SO_4 , o de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 100 g/l de HF, o de aproximadamente 0,01 g/l a aproximadamente 100 g/l de H_2O_2 , o de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 100 g/l de H_2O_2 , o de aproximadamente 5 g/l a 20 aproximadamente 100 g/l de H_2O_2 y al menos un conjunto de electrodos cátodo y uno ánodo. La inclusión de HF en el baño electrolítico necesitaría un material compatible especial que sea resistente al ataque químico, pero que siga siendo eléctricamente conductor. El conjunto de electrodos 22 es un conjunto de electrodos cátodo, el conjunto de electrodos 24 es un conjunto de electrodos ánodo y el conjunto de electrodos 26 es un conjunto de electrodos cátodo. La tira de metal 16 discurre a través de la disposición 28 y cada conjunto 22, 24, 26 aplica corriente a la tira de acero 16. Se puede aplicar corriente, por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 culombios por dm^2 con una densidad de corriente de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 amperios por dm^2 o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 amperios por dm^2 . Una temperatura de aproximadamente 21,1 °C (70 °F) a aproximadamente 82,2 °C (180 °F) o de aproximadamente 27,7 °C (80 °F) a aproximadamente 54,4 °C (130 °F) se puede mantener para controlar la descomposición del H_2O_2 cuando se inyecta en el sistema. Una cantidad de metales disueltos podría ser igual o menor que aproximadamente 80 g/l, en el intervalo de aproximadamente 0 a 80 g/l o en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 g/l.

El segundo tanque 30 incluye HNO_3 para su uso, por ejemplo, con procesamiento de acero inoxidable ferrítico. El segundo tanque 30 puede contener, por ejemplo, de aproximadamente 10 g/l a aproximadamente 130 g/l de HNO_3 . Un segundo tanque es opcional para el procesamiento de acero inoxidable ferrítico a menos que se desee aclarar y pasivar la tira de acero mediante el proceso de decapado en vez de mediante una reacción natural posterior con aire, momento en el cual el segundo tanque sería necesario. Para grados de acero inoxidable austenítico, un segundo tanque puede contener una cantidad total de HNO_3 y HF menor respecto a la que se usa en procesos de decapado conocidos. Por ejemplo, tal como se describe a continuación con respecto al Ejemplo 1, el HF se puede reducir en aproximadamente el 50 % en comparación con un proceso conocido de modo que en el segundo tanque

se reduce el consumo total de HNO₃ y HF. El HF se puede incluir en la concentración de, por ejemplo, aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 100 g/l o aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 30 g/l o aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 25 g/l. El tercer tanque 32 puede incluir HNO₃ para su uso, por ejemplo, con procesamiento de acero inoxidable ferrítico, o puede utilizar HF para usarse, por ejemplo, con procesamiento de acero inoxidable austenítico. El tercer tanque 32 puede contener, por ejemplo, de aproximadamente 10 g/l a aproximadamente 130 g/l de HNO₃. El HF se puede incluir en el tercer tanque 32 en la concentración de, por ejemplo, de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 100 g/l o aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 30 g/l o aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 25 g/l. O el tercer tanque 32 puede incluir nada de HF y una cantidad de HNO₃ que se reduce en aproximadamente 20 % en comparación con un proceso conocido de modo que en el tercer tanque se reduce el consumo total de ácidos en comparación con el de los procesos de la técnica anterior.

El proceso de la presente solicitud alternativamente puede usar solo un único tanque, que se muestra en la FIG. 3 como un tanque único 40. Tal proceso de tanque único se puede usar particularmente para una tira de acero 16 que es un acero inoxidable ferrítico. El tanque 40 incluye la solución de baño descrita anteriormente para el primer tanque 20 de la FIG. 2. Después de dejar el tanque 40, la tira de acero 16 procede a una sección de tratamiento de enjuague y secado como será evidente para un experto en la técnica en vista de las enseñanzas de la presente memoria.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, la polaridad del electrolito se cambió al menos una vez en una forma evidente para un experto con conocimientos ordinarios en la técnica en vista de las enseñanzas de la presente memoria.

EJEMPLO 1

En el primer ejemplo que muestra datos reales, se encontró que el proceso de decapado electrolítico (“DE”) de la presente divulgación consume menos productos químicos totales y funciona a menor temperatura a la vez que consigue mejores resultados que un proceso de decapado de la técnica anterior (denominado “Basal” a continuación).

TABLA 1: CUBA 1

	DE	DE	DE	Basal	Basal	Basal
	301	304	316	301	304	316
	SS	SS	SS	SS	SS	SS
H ₂ SO ₄ (g/l)	30	30	30	100	100	100
Fe ³⁺ (g/l)	30	30	30	0	0	0
Fe ²⁺ (g/l)	0	0	0	30	30	30
H ₂ O ₂ (g/l)*	>0,1	>0,1	>0,1	0	0	0
C/dm ²	100	100	100	30	30	30
Temp (°C)	48,9	48,9	48,9	71,1	71,1	71,7
(Temp (F))	(120)	(120)	(120)	(160)	(160)	(160)
Aspecto visual	Casi limpio	Casi limpio	Igual que el original	Medio limpio	Medio limpio	Igual que el original

*El H₂O₂ no se midió en este caso, pero se calculó teóricamente basándose en la reacción química conocida

Los aceros inoxidables de grados ASTM 301, 304 y 316, cuyos grados y composiciones químicas asociadas se conocen en la técnica, se evaluaron tanto en el proceso Basal como en el proceso de DE. Para el proceso Basal, una cantidad restante de 30 g/l de Fe²⁺ mostró que el H₂O₂ no está en exceso (al igual que la cantidad de 0 g/l de H₂O₂). Para el proceso de DE, una cantidad de 0 g/l de Fe²⁺ mostró que el H₂O₂ está en exceso (también como se muestra por la cantidad de 5 g/l de H₂O₂). Para el acero inoxidable de grado 301, el proceso basal usó una primera cuba que tiene 100 g/l de H₂SO₄ y 30 culombios/dm² a una temperatura de 71,1 °C (160 grados Fahrenheit), lo que dio como resultado una superficie de acero parcialmente limpia. El proceso de DE usó una primera cuba que tiene una cantidad reducida de 30 g/l de H₂SO₄, 30 g/l de Fe³⁺ y un aumento de 100 culombios/dm² a una temperatura reducida de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit), que dio como resultado una superficie de acero sustancial y completamente limpia. Cantidades similares del acero inoxidable de grado 304 produjeron resultados equivalentes. Cantidades similares del acero inoxidable de grado 316 produjeron resultados donde la superficie de acero parecía ser la misma que antes del proceso de decapado, lo que indica una limpieza no satisfactoria. A continuación, los materiales de este primer ejemplo se pueden limpiar completamente en una o más cubas posteriores que incluían cantidades reducidas de HNO₃ y HF en comparación con cubas posteriores usadas en procesos de decapado conocidos. “HF total” se describe en los siguientes ejemplos y es la combinación de “HF libre” y la parte unida a metales disueltos. Dependiendo de la técnica de análisis, se puede medir “HF total” o “HF libre”.

ES 2 605 452 T3

Para limpiar completamente el material, se esperaría un decapado posterior en las siguientes concentraciones para cada una de las cubas 2 y 3 que siguen. El término limpio indica un aspecto generalmente aceptable desde un punto de vista de la producción que sea evidente para un experto con conocimientos generales en la técnica.

5

TABLA 2: CUBA 2

	DE	DE	DE	Basal	Basal	Basal
	301	304	316	301	304	316
	SS	SS	SS	SS	SS	SS
HNO ₃ (g/l)	100	100	100	100	100	100
Total HF (g/l)	10	10	20	20	20	40
Fe ³⁺ (g/l)	30	30	30	30	30	30
Temp (°C)	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4	65,6
(Temp (F))	(130)	(130)	(130)	(130)	(130)	(150)

TABLA 3: CUBA 3

	DE	DE	DE	Basal	Basal	Basal
	301	304	316	301	304	316
	SS	SS	SS	SS	SS	SS
HNO ₃ (g/l)	80	80	80	100	100	100
Total HF (g/l)	0	0	0	5	5	5
Fe ³⁺ (g/l)	20	20	20	20	20	20
Temp (°C)	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4
(Temp (F))	(130)	(130)	(130)	(130)	(130)	(130)
Aspecto	Limpio	Limpio	Limpio	Limpio	Limpio	Limpio

10 En el proceso de DE divulgado en el primer ejemplo, el HF consumido se redujo a más de la mitad del consumido en el proceso basal en la segunda cuba y se eliminó completamente de la mezcla en la tercera cuba. La concentración de HNO₃ se podría haber cortado en aproximadamente 20 % en la segunda cuba.

EJEMPLO 2

15 El siguiente segundo ejemplo se propone si se hacen materiales compatibles para los electrodos. En el segundo ejemplo, se usa un proceso de DE de dos cubas donde la segunda cuba solamente contiene HNO₃ y da como resultado una superficie de acero inoxidable sustancialmente limpia. Debido a que no se usa HF en la segunda cuba, se produce una reducción en el consumo total de ácidos en comparación con un proceso conocido que se sabe que utiliza tanto HNO₃ como HF en una segunda cuba. Debido a que es más difícil decapar el acero inoxidable de grado 316, la adición de HF en la segunda cuba es una opción.

20

TABLA 4: CUBA 4

	DE	DE	DE	DE
	409 SS	301 SS	304 SS	316 SS
H ₂ SO ₄ (g/l)	30	30	30	30
Total HF (g/l)	5	10	10	20
Fe ³⁺ (g/l)	30	30	30	30
Fe ²⁺ (g/l)	0	0	0	0
C/dm ²	50	100	100	120
Temp (°C) (Temp (F))	48,9 (120)	48,9 (120)	48,9 (120)	48,9 (120)
Resultados esperados	Limpio	Limpio	Limpio	Limpio

25 Para cada uno de los grados evaluados (301, 304, 316 y 409), se usan 30 g/l de H₂SO₄ y 30 g/l de Fe³⁺ a una temperatura 48,9 °C (120 grados Fahrenheit). Para acero inoxidable de grado 316, un grado difícil de decapar, se usan 20 g/l de HF y 120 culombios/dm². Para acero inoxidable de grado 301 y 304, se usan 10 g/l de HF y 100 culombios/dm². Para acero inoxidable de grado 409, un grado más fácil de decapar, se usan 5 g/l de HF y 50 culombios/dm². Para limpiar sustancialmente y además completamente las tiras de acero del segundo ejemplo, la segunda y/o tercera cuba podría incluir una cantidad reducida de HF de procesos de decapado conocidos. Por

30 ejemplo, el acero inoxidable de grado 409 podría eliminar el uso de HF en una o más cubas posteriores. El acero inoxidable de grado 301 y el acero inoxidable de grado 304 utilizarían entre aproximadamente 0 g/l y aproximadamente 10 g/l de HF y el acero inoxidable de grado 316 utilizaría aproximadamente 10 g/l a

aproximadamente 30 g/l de HF. Esta concentración hubiera supuesto una reducción de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 % para estos grados de aceros inoxidable en comparación con los procesos de decapado conocidos.

5 EJEMPLO 3

El tercer ejemplo que se muestra a continuación y derivado de datos reales destaca que el proceso de DE permite una reducción en los productos químicos totales usados. Aquí, se usó sulfato de sodio (Na₂SO₄) en un caso basal y se evaluaron aceros inoxidable de grado 304 y grado 409 según el proceso basal y el proceso de DE.

10

TABLA 5: CUBAS 1-3

		409 (basal)	409 (DE)	304 (basal)	304 (DE)
CUBA 1	Na₂SO₄ (g/l)	175	---	175	---
	H₂SO₄ (g/l)	pH = ~3-5	30	pH=~3-5	30
	Fe³⁺ (g/l)	1-2	30	1-2	30
	Fe²⁺ (g/l)	1-2	0	1-2	0
	H₂O₂ (g/l)*	0	5	0	5
	C/dm²	60	120	120	120
	Temp (°C) (Temp (F))	65,6 (150)	48,9 (120)	65,6 (150)	48,9 (120)
CUBA 2	HNO₃ (g/l)	105	105	120	120
	Total HF (g/l)	8	8	42,3	42,3
	Fe³⁺ (g/l)	32,5	32,5	27,5	27,5
	Temp °C (Temp (F))	51,7 (125)	51,7 (125)	54,4 (130)	54,4 (130)
	HNO₃ (g/l)	105	105	120	120
CUBA 3	HNO₃ (g/l)	120	105	120	120
	Total HF (g/l)	22,5	8	42,3	42,3
	Fe³⁺ (g/l)	27,5	27,5	27,5	27,5
	Temp °C (Temp (F))	51,7 (125)	51,7 (125)	54,4 (130)	54,4 (130)
	Aspecto	Limpio	Limpio	Limpio	Limpio

*El H₂O₂ no se midió en este caso, pero se calculó teóricamente basándose en la reacción química conocida

15 Cabe destacar que para las cubas 2 y 3, el HNO₃ actúa como agente oxidante que permite una conversión completa de iones ferrosos en iones férricos. Para el acero inoxidable de grado 304, el proceso basal usó 175 g/l de Na₂SO₄, 1-2 g/l de Fe³⁺, 1 - 2 g/l de Fe²⁺, 0 g/l de H₂O₂, 120 culombios/dm² y se mantuvo a una temperatura de 65,6 °C (150 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda y la tercera cuba incluían cada una 120 g/l de HNO₃, 42,3 g/l de HF, 27,5 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 54,4 °C (130 grados Fahrenheit). Se obtuvo Se obtuvo visualmente un aspecto final limpio.

20 Para el acero inoxidable de grado 304, el proceso de DE usó 30 g/l de H₂SO₄, 30 g/l de Fe³⁺, 0 g/l de Fe²⁺, una cantidad en exceso de H₂O₂ (> 0,1 g/l) 120 culombios/dm² y se mantuvo a una temperatura reducida de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda y la tercera cuba incluían cada una 120 g/l de HNO₃, 42,3 g/l de HF, 27,5 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 54,4 °C (130 grados Fahrenheit). En el proceso de DE se consumió una cantidad total de productos químicos en comparación con el proceso basal y se obtuvo visualmente un aspecto final limpio.

25 Para el acero inoxidable de grado 409, el proceso basal usó 175 g/l de Na₂SO₄, 1-2 g/l de Fe³⁺, 1-2 g/l de Fe²⁺, 0 g/l de H₂O₂, 60 culombios/dm² y se mantuvo a una temperatura de 65,6 °C (150 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda cuba incluía 105 g/l de HNO₃, 8 g/l de HF, 32,5 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 51,7 °C (125 grados Fahrenheit). La tercera cuba incluía 120 g/l de HNO₃, 22,5 g/l de HF, 27,5 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 51,7 °C (125 grados Fahrenheit). Se obtuvo visualmente un aspecto final limpio.

30 Para el acero inoxidable de grado 409, el proceso de DE usó 30 g/l de H₂SO₄, 30 g/l de Fe³⁺, 0 g/l de Fe²⁺, 5 g/l de H₂O₂ y 120 culombios/dm² y se mantuvo a una temperatura reducida de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda cuba incluía 105 g/l de HNO₃, 8 g/l de HF, 32,5 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 51,7 °C (125 grados Fahrenheit), 27,5 g/l de Fe³⁺ y cantidades reducidas de 105 g/l de HNO₃ y 8 g/l de HF. En el proceso de DE se consumió una cantidad total reducida de ácidos en comparación con el proceso basal. Por ejemplo, en la tercera cuba del proceso de DE, el HNO₃ se redujo en 15 g/l en comparación con la concentración usada en la

35

tercera cuba del proceso basal y el HF se redujo en 14,5 g/l en comparación con la concentración usada en la tercera cuba del proceso basal. Esto dio como resultado una concentración reducida total de 29,5 g/l de ácidos usados en la tercera cuba del proceso de DE en comparación con la concentración total de ácidos usada en el proceso basal. Además, se obtuvo visualmente un aspecto final limpio.

5 EJEMPLO 4

10 Un cuarto ejemplo que se muestra a continuación destaca que el proceso de DE permite una reducción en la concentración esperada de los productos químicos usados. Aquí, se usa sulfato de sodio (Na₂SO₄) en un caso basal y se evalúan aceros inoxidables de grado 304 y grado 409 conforme al proceso basal y el proceso de DE.

TABLA 6: CUBAS 1-3

		409 (basal)	409 (DE)	304 (basal)	304 (DE)
CUBA 1	Na ₂ SO ₄ (g/l)	175	---	175	---
	H ₂ SO ₄ (g/l)	pH = ~3-5	30	pH = ~3-5	30
	Fe ³⁺ (g/l)	1-2	30	1-2	40
	Fe ²⁺ (g/l)	1-2	0	1-2	0
	H ₂ O ₂ (g/l)*	0	5	0	5
	C/dm ²	60	120	120	120
	Temp °C (Temp (F))	65,6 (150)	48,9 (120)	65,6 (150)	48,9 (120)
CUBA 2	HNO ₃ (g/l)	120	100	120	100
	Total HF (g/l)	20	0	40	20
	Fe ³⁺ (g/l)	30	30	30	30
	Temp °C (Temp (F))	48,9 (120)	48,9 (120)	54,4 (130)	54,4 (130)
CUBA 3	HNO ₃ (g/l)	80	80	100	80
	Total HF (g/l)	5	0	20	10
	Fe ³⁺ (g/l)*	20	20	20	20
	Temp °C (Temp (F))	48,9 (120)	48,9 (120)	54,4 (130)	54,4 (130)

*El H₂O₂ no se midió en este caso, pero se calculó teóricamente basándose en la reacción química conocida

15 Para el acero inoxidable de grado 304, el proceso basal usa 175 g/l de Na₂SO₄, 1-2 g/l de Fe³⁺, 1-2 g/l de Fe²⁺, 0 g/l de H₂O₂, 120 culombios/dm² y se mantiene a una temperatura de 65,5 °C (150 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda cuba incluye 120 g/l de HNO₃, 40 g/l de HF, 30 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 54,4 °C (130 grados Fahrenheit) y la tercera cuba incluye 100 g/l de HNO₃, 20 g/l de HF, 20 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 54,4 °C (130 grados Fahrenheit). Se espera obtener visualmente un aspecto limpio final.

20 Para el acero inoxidable de grado 304, el proceso de DE usa 30 g/l de H₂SO₄, 40 g/l de Fe³⁺, 0 g/l de Fe²⁺, un exceso de H₂O₂ (>0,1 g/l), 120 culombios/dm² y se mantiene a una temperatura reducida de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda cuba incluye 100 g/l de HNO₃, 20 g/l de HF, 30 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 54,4 °C (130 grados Fahrenheit) y la tercera cuba incluye 80 g/l de HNO₃, 10 g/l de HF, 20 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 54,4 °C (130 grados Fahrenheit). Una cantidad total reducida de ácidos se consume en el proceso de DE en comparación con el proceso basal, así como una reducción de HNO₃ y HF en la segunda y tercera cubas. Por ejemplo, en la segunda cuba del proceso de DE, el HNO₃ se redujo en 20 g/l en comparación con la concentración usada en la segunda cuba del proceso basal y el HF se redujo en 10 g/l en comparación con la concentración usada en la segunda cuba del proceso basal. Esto dio como resultado una concentración reducida total de 30 g/l de ácidos usados en la segunda cuba del proceso de DE en comparación con la concentración total de ácidos usada en el proceso basal. Además, en la tercera cuba del proceso de DE, el HNO₃ se redujo en 20 g/l en comparación con la concentración usada en la tercera cuba del proceso basal y el HF se redujo en 5 g/l en comparación con la concentración usada en la tercera cuba del proceso basal. Esto dio como resultado una concentración reducida total de 25 g/l de ácidos usados en la tercera cuba del proceso de DE en comparación con la concentración total de ácidos usada en el proceso basal. Se espera obtener visualmente un aspecto limpio final.

35 Para el acero inoxidable de grado 409, el proceso basal usa 175 g/l de Na₂SO₄, 0 g/l de Fe³⁺, 40 g/l de Fe²⁺, 0 g/l de H₂O₂, 60 culombios/dm² y se mantiene a una temperatura de 65,6 °C (150 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda cuba incluye 120 g/l de HNO₃, 20 g/l de HF, 30 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit). La tercera cuba incluye 80 g/l de HNO₃, 5 g/l de HF, 20 g/l de Fe³⁺ a una temperatura de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit). Se espera obtener visualmente un aspecto limpio final.

5 Para el acero inoxidable de grado 409, el proceso de DE usa 30 g/l de H_2SO_4 , 30 g/l de Fe^{3+} , 0 g/l de Fe^{2+} , 5 g/l de H_2O_2 y 120 culombios/dm² y se mantiene a una temperatura reducida de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit) en la primera cuba. La segunda cuba incluye 100 g/l de HNO_3 , 0 g/l de HF, 30 g/l de Fe^{3+} a una temperatura de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit). La tercera cuba incluye, a una temperatura de 48,9 °C (120 grados Fahrenheit), 20 g/l de Fe^{3+} y cantidades reducidas de 80 g/l de HNO_3 y 0 g/l de HF. Una cantidad total reducida de ácidos se consume en el proceso de DE en comparación con el proceso basal, así como una reducción de HNO_3 y HF en la segunda cuba y una reducción de HF en la tercera cuba. Por ejemplo, en la segunda cuba del proceso de DE, el HNO_3 se redujo en 20 g/l en comparación con la concentración usada en la segunda cuba del proceso basal y el HF se redujo en 20 g/l (a 0 g/l) en comparación con la concentración usada en la segunda cuba del proceso basal. Esto dio como resultado una concentración reducida total de 40 g/l de ácidos usados en la segunda cuba del proceso de DE en comparación con la concentración total de ácidos usada en el proceso basal. Además, en la tercera cuba del proceso de DE, se redujo el HF en 5 g/l en comparación con la concentración usada en la tercera cuba del proceso basal. Esto dio como resultado una concentración reducida total de 5 g/l de ácidos usados en la tercera cuba del proceso de DE en comparación con la concentración total de ácidos usada en el proceso basal. Se espera obtener visualmente un aspecto limpio final.

20 Por lo tanto, para el acero inoxidable de grado 409 con el proceso de DE, se puede eliminar 100 % del HF. Para otros grados ferríticos y los grados austeníticos de aleaciones menores, como el acero inoxidable de grado 301 y el acero inoxidable de grado 304, la concentración de HF se puede reducir en 20 % o más en comparación con los procesos basales. Para el acero inoxidable de grado austenítico 316, puede que no ocurra una reducción sustancial. En algunos casos, la concentración de HNO_3 se puede reducir en un proceso de DE en 10-20 % en comparación con un proceso basal.

25 Habiendo mostrado y descrito varias realizaciones de la presente invención, se pueden lograr otras adaptaciones de los métodos y sistemas descritos en la presente memoria mediante modificaciones apropiadas por un experto en la técnica sin alejarse del alcance de la presente invención como se define en las reivindicaciones. Varias de tales posibles modificaciones se han mencionado y otras serán evidentes para los expertos en la técnica. Por ejemplo, los ejemplos, realizaciones, geometrías, materiales, dimensiones, relaciones, etapas y similares discutidos anteriormente son ilustrativos. Por consiguiente, el alcance de la presente invención se debería considerar en términos de las siguientes reivindicaciones y se entiende que no se limitan a los detalles de estructura y funcionamiento mostrados y descritos en la memoria descriptiva y dibujos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para decapar una tira de acero inoxidable ferrítico que comprende:
 - 5 tratar el acero con una primera mezcla colocada en una primera cuba, comprendiendo la primera mezcla H_2SO_4 , un exceso de al menos un agente oxidante, en el que al menos un agente oxidante sirve para convertir una cantidad total de sulfato ferroso en sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) y aplicar una corriente al acero, en el que la primera mezcla no incluye HF.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la concentración de H_2SO_4 es de 10 g/l a 200 g/l.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la primera cuba usada es la única cuba usada en el proceso de decapado.
- 15 4. Un proceso para decapar una tira de acero inoxidable continua que comprende:
 - tratar el acero con una primera mezcla colocada en una primera cuba, comprendiendo la primera mezcla H_2SO_4 , un exceso de al menos un agente oxidante, en el que al menos un agente oxidante sirve para convertir una cantidad total de sulfato ferroso en sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) y aplicar una corriente al acero, en el que la concentración de H_2SO_4 es de 10 g/l a 200 g/l.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 1 o 4, en el que la concentración de $Fe_2(SO_4)_3$ es de 5 g/l a 100 g/l.
6. El proceso de la reivindicación 1 o 4, en el que el al menos un agente oxidante es H_2O_2 .
- 25 7. El proceso de la reivindicación 4, en el que la primera mezcla comprende además HF.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que la concentración de H_2SO_4 es de 25 g/l a 35 g/l y en el que la concentración de HF es de 0 g/l a 100 g/l.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 1 o 4, en el que la etapa de aplicar una corriente al acero comprende aplicar una corriente a través de al menos uno de un cátodo o ánodo.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el acero comprende uno del cátodo o ánodo.
- 35 11. El proceso de la reivindicación 4, que comprende adicionalmente tratar el acero con una segunda mezcla colocada en una segunda cuba, en el que la segunda mezcla comprende al menos uno de HNO_3 y HF, en el que la concentración de HNO_3 es de 10 g/l a 130 g/l y en el que la concentración de HF es de 0 g/l a 30 g/l.
- 40 12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la primera mezcla también comprende HF.
13. El proceso de la reivindicación 12, en el que el acero inoxidable comprende un acero inoxidable ferrítico y la segunda mezcla comprende HNO_3 .
- 45 14. El proceso de la reivindicación 11, en el que el acero inoxidable comprende un acero inoxidable austenítico y la segunda mezcla comprende HNO_3 y HF y en el que la concentración de HF en la segunda mezcla está en el intervalo de 5 g/l a 25 g/l.
- 50 15. El proceso de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente tratar el acero con una tercera mezcla colocada en una tercera cuba, en la que la tercera mezcla comprende HNO_3 y en la que la concentración de HNO_3 es de 10 g/l a 130 g/l.
16. El proceso de la reivindicación 1 o 4, en el que el acero se decapa en forma continua.
- 55 17. El proceso de la reivindicación 4, en el que la temperatura de la primera mezcla está en el intervalo de 21,1 °C (70 °F) a 82,2 °C (180 °F) o en el intervalo de 27,7 °C (80 °F) a 54,4 °C (130 °F).
18. El proceso de la reivindicación 4, en el que una cantidad de metales disueltos totales en la primera mezcla después de que la primera mezcla trata la tira es igual o menor que 80 g/l.
- 60 19. El proceso de la reivindicación 4, en el que la etapa de aplicar una corriente al acero comprende aplicar una corriente mediante electrodos que comprenden una disposición cátodo-ánodo-cátodo y funcionan para aplicar una corriente en el intervalo de 10 culombios/dm² a 200 culombios/dm² con una densidad de corriente en el intervalo de 1 amperio/dm² a 100 amperios/dm².
- 65



FIG. 1

TÉCNICA ANTERIOR

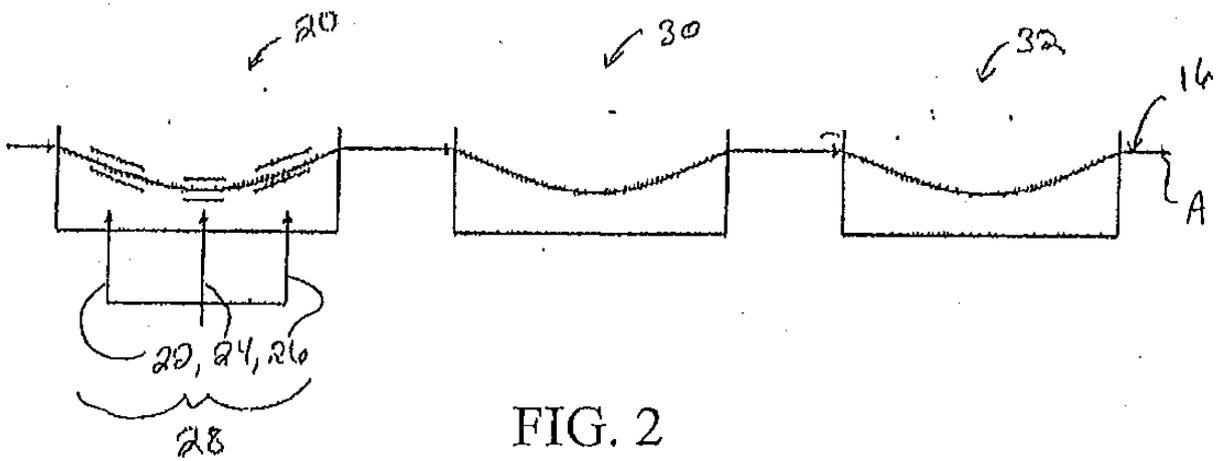


FIG. 2

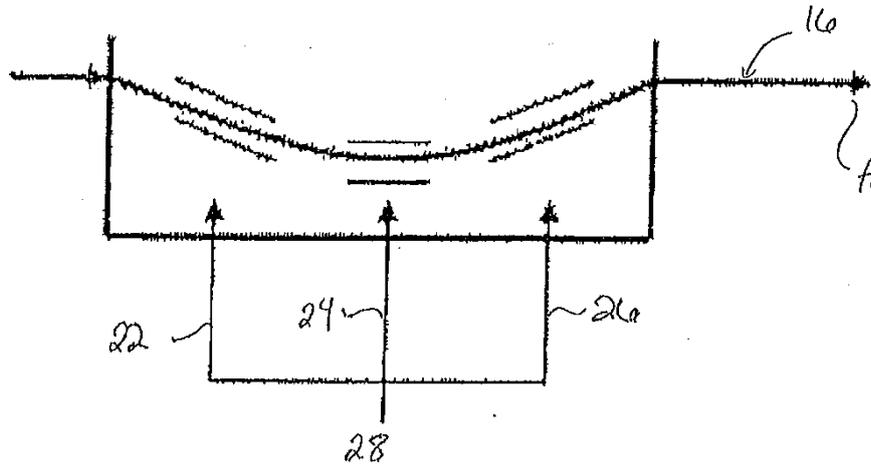


FIG. 3