

## 1.DECAPAGGIO DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

### GENERALITA'

Nell'industria della produzione e trasformazione degli acciai inossidabili si fa largo uso di bagni di decapaggio/passivazione.

Questi bagni consentono di rimuovere gli strati ossidati e decromizzati che si vengono a formare sulla superficie del materiale in seguito a trasformazioni a caldo dello stesso e congiuntamente di formare uno strato di ossido di cromo omogeneo e protettivo.

La pratica industriale prevede tradizionalmente l'utilizzo di miscele acquose di acido nitrico e acido fluoridrico (vedi ns. DESCALINOX P27 e P30).

La scelta di questa miscela è dettata dalla necessità di disporre di un acido minerale forte in grado di attaccare il materiale, di un ossidante in grado di mantenere il potenziale della soluzione all'interno del range di passività dell'acciaio inox e di un complessante per il ferro disciolto.

La miscela nitrico/fluoridrica rispondeva a questa esigenza dal momento che l'acido nitrico è un acido minerale forte e ossidante e l'acido fluoridrico è un buon complessante per il ferro.

Con lo svilupparsi di una più puntuale attenzione a tutela dell'ambiente e dell'operatore, le normative relative alle emissioni in atmosfera e gli scarichi nelle acque sono diventate sempre più restrittive.

Questo "inasprimento" dei limiti imposti ha reso sempre più difficoltoso l'utilizzo delle miscele nitrico fluoridriche richiedendo l'impiego di tecnologie atte a contenere le emissioni di ossidi di azoto in atmosfera (es. ns. unità PEROXYSTEEL® per la riossidazione catalitica con ossigeno degli ossidi di azoto ad acido nitrico) e di nitrati/nitriti nelle acque (provenienti dai bagni esausti, dalle acque di risciacquo e dalle torri di abbattimento).

Il costo sempre maggiore di decapaggio e la difficoltà di rispondere ai requisiti richiesti dalle più severe normative vigenti ha promosso negli ultimi anni lo sviluppo di miscele di decapaggio alternative ed esenti da acido nitrico (vedi ns. DESCALINOX P13, P14, P16).

Queste nuove miscele hanno già avuto un buono sviluppo e allo stato attuale il 20% circa di acciaio inossidabile prodotto in Europa viene decapato senza l'impiego di acido nitrico.

La massima parte di queste nuove miscele decapanti si basa sulla sostituzione dell'acido nitrico con del ferro trivalente.

La miscela di decapaggio a base di acido fluoridrico e ferro trivalente spesso utilizza congiuntamente degli acidi minerali forti, principalmente il solforico, che consentono di disporre di una concentrazione di H<sup>+</sup> più elevata, di aumentare il potenziale redox della soluzione e di aumentare la solubilità del ferro riducendo il pericolo di cristallizzazioni e/o formazioni di fanghi.

Il ferro trivalente esplica la sua azione decapante solubilizzando il ferro metallico e portandolo a ferro bivalente.

Nella reazione il ferro trivalente viene a ridursi anch'esso a bivalente secondo lo schema:



Sono noti diversi metodi di riossidazione del ferro bivalente a trivalente per la rigenerazione del potere ossidante della soluzione.

Il metodo che ha trovato maggiore sviluppo è quello che prevede l'utilizzo di acqua ossigenata stabilizzata (ns. DESCALINOX OX 53).

Su impianti di decapaggio importanti dove il costo relativo al consumo del perossido è significativo sono stati sviluppati dei processi catalitici che consentono di riossidare il ferro bivalente usando il più economico ossigeno (vedi unità PEROXYSTEEL®).

## FONDAMENTI TEORICI DEL DECAPAGGIO CON FERRO TRIVALENTE

Per semplificare l'analisi si ricorda che gli acciai inossidabili sono principalmente composti da una lega di Fe, Cr, Ni (austenitici) o Fe, Cr (ferritici e martensitici).

Questi devono essere decapati principalmente quando subiscono un riscaldamento (dovuto a trattamento termico, saldatura, ecc.) che provoca la formazione di uno strato di ossido.

Analizzando la composizione della lega a partire dalla superficie del manufatto si troverà uno strato di ossido ricco di cromo, uno strato sottostante di acciaio povero di cromo (strato decromizzato) e, per finire, l'acciaio con la sua composizione massiva.

La differenza nei contenuti di cromo ha origine dalla migrazione di questo verso lo strato d'ossido durante il periodo in cui il materiale si trova ad alta temperatura.

Una buona soluzione di decapaggio deve:

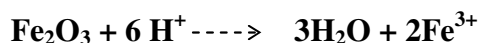
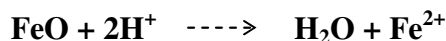
- rimuovere l'ossido
- solubilizzare lo strato decromizzato
- passivare la superficie non appena raggiunto lo strato massivo

La rimozione dell'ossido avviene, con qualunque miscela decapante si utilizzi, per parziale dissoluzione e per parziale distacco.

La frazione di ossidi complessi di cromo risulta infatti inattaccabile anche dalle soluzioni solforico/fluoridriche.

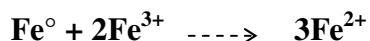
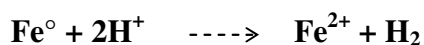
Considerando, per semplificare, le reazioni principali collegate al solo ferro avremo:

Dissoluzione degli ossidi:



Lo ione  $\text{H}^+$  riportato nelle reazioni può provenire dall'acido solforico o dall'acido fluoridrico.

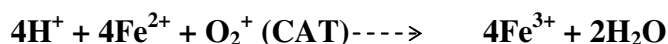
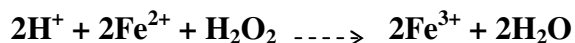
Dissoluzione dello strato decromizzato:



Per assicurare il continuo svolgimento del decapaggio occorre pertanto ripristinare gli ioni  $\text{H}^+$  e gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  consumati.

Per quanto riguarda gli ioni  $\text{H}^+$  si procede pertanto con l'aggiunta di acidi freschi mentre per quanto riguarda gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  questi vengono riformati riossidando gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  generati.

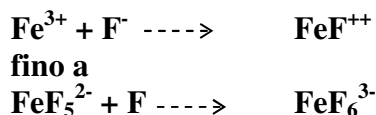
Come anticipato, l'ossidazione viene generalmente ottenuta utilizzando ossigeno o acqua ossigenata secondo le reazioni:



Come conseguenza, oltre al consumo di ossidante, si ottiene l'aumento di ioni ferrici in soluzione e, naturalmente di ioni nichel e cromo.

L'aumento di metalli in soluzione è proporzionale alla composizione della lega per quanto riguarda ferro e nichel ed è molto più basso (intorno al 30% della lega) per quanto riguarda il cromo per i motivi prima evidenziati.

Lo ione di ferro trivalente a sua volta viene complessato dagli ioni fluoruro a formare complessi fluoferrici consumando così acido fluoridrico.



Il tutto regolato dalle rispettive costanti di dissociazione.

Nonostante i bagni di decapaggio che utilizzano acidi solforico e fluoridrico e ferro trivalente presentino una certa costanza di prestazioni in un ampio range di concentrazione di metalli, per valori estremi (ferro trivalente superiore ai 25 g/lit o inferiore a 80 g/lit) si ha un marcato decadimento della velocità decapante.

In mancanza di una delle unità descritte nell'introduzione, all'utilizzatore si presentano pertanto due possibilità:

- a) scaricare parte del bagno una volta superata la concentrazione di metalli considerata critica per il tipo di lavorazione
- b) scaricare in continuo un flusso di soluzione in modo da mantenere la concentrazione di metalli costantemente al valore ottimale

In entrambi i casi, tuttavia, si genera un refluo che deve essere depurato per rispettare i vincoli allo scarico.

La fase di depurazione generalmente viene compiuta con calce, che trasforma i metalli in idrossidi, gli anioni in sali di calcio e neutralizza l'acidità libera.

Alternativamente si possono utilizzare unità di rigenerazione, alcune già consolidate nel trattamento di soluzioni tradizionali nitrico fluoridriche, es. ritardo acido (ns. unità RESIBED) e dialisi a diffusione (ns. unità DYAD), altre sviluppate ad hoc per trattare le nuove soluzioni, es. decationizzazione (ns. unità DYNAREC).

## SOLUZIONI TRADIZIONALI - VS SOLUZIONI NITRIC FREE

### a) Capacità decapante

Le caratteristiche principali che contraddistinguono le due tipologie di soluzioni sono le seguenti:

La soluzione nitrofluoridrica cala di efficienza con l'aumento di metalli in soluzione e pertanto occorre continuamente variare i tempi di permanenza.

La soluzione NITRIC FREE mantiene costanti i tempi di permanenza al variare del contenuto di metalli consentendo una più semplice gestione del processo.

La soluzione NITRIC FREE, a parità di temperatura, ha una capacità decapante pari a una soluzione nitrofluoridrica contenente ca. 20 g/l di ferro.

### b) Durata del bagno

La durata del bagno NITRIC FREE è pari a circa 8 volte la durata di un bagno nitrofluoridrico in quanto il bagno NITRIC FREE:

- non attacca il metallo base
- si esaurisce giunto a una concentrazione di ferro pari a ca. 90 g/l anziché ai 40 g/l tipici delle soluzioni nitrofluoridriche

### c) Pericolosità

La soluzione nitrofluoridrica opera con acido nitrico che è un prodotto che può originare il cancro e che genera ossidi di azoto, anch'essi dannosi per la salute.

I prodotti NITRIC FREE non contengono acido nitrico.

L'acido nitrico è infatti sostituito dal meno dannoso acido solforico.

La soluzione nitrofluoridrica opera a una concentrazione di HF superiore ai 10 g/l e pertanto il contenuto delle vasche attuali deve essere classificato ed etichettato, secondo la normativa europea vigente, come tossico.

La soluzione di NITRIC FREE opera con concentrazione di acido fluoridrico inferiore ai 10 g/l e pertanto deve essere etichettata solo come nocivo.

### d) Fanghi di decapaggio

La soluzione nitrofluoridrica tende a formare cristalli insolubili (fluoruri di ferro) che devono essere estratti manualmente dalle vasche.

La soluzione NITRIC FREE non provoca formazione di cristalli e l'unica tipologia di fango che si trova in vasca è la frazione di ossido di ricottura che risulta essere insolubile nel bagno.

Questa è decisamente modesta e può essere allontanata con l'acido stesso in fase di "smezzamento" della vasca.

## ACCIAI FERRITICI E MARTENSITICI

In caso di società che producono prevalentemente materiali in acciaio austenitico e in misura modesta in acciaio ferritico e martensitico è possibile utilizzare, con alcuni accorgimenti, i bagni di decapaggio utilizzati per gli acciai austenitici.

In caso la produzione di ferritici e martensitici fosse preponderante o comunque significativa suggeriamo invece di utilizzare delle soluzioni appositamente studiate, come evidenziato nei bollettini tecnici.

## DECAPAGGIO ELETTROLITICO

Una recente innovazione di CONDOROIL è la realizzazione di un impianto per il decapaggio dei prodotti lunghi quali tubi, (direttamente sulla linea di profila prima della fase di marcatura e taglio) vergelle e barre.

Il decapaggio viene eseguito in fase elettrolitica con il ns. DESCALINOX P23 a base di acido solforico ed esente dagli acidi nitrico e fluoridrico.

Lo stesso prodotto può essere utilizzato nei decapaggi elettrolitici tradizionali a correnti dirette.

## DECAPANTI PER ACCIAI AL CARBONIO

Il decapaggio per acciai al carbonio in installazioni importanti (produttori di nastri, tubi, vergelle ecc.) viene generalmente eseguito con acidi minerali forti di base a basso costo quali l'acido solforico e l'acido cloridrico.

Per accelerare l'operazione di rimozione dell'ossido e per preservare dalla corrosione la superficie del metallo base (anche in occasione di soste forzate), gli acidi sono generalmente additivati di opportuni agenti inibitori (es. serie SAFE).

Per la rigenerazione delle soluzioni di decapaggio a base solforica o cloridrica è ancora possibile utilizzare resine a ritardo acido (es. RESIBED) e/o unità di dialisi a diffusione (es. DYAD).

Tuttavia come unità di recupero specifiche vengono proposte unità di cristallizzazione (es. serie CR) per asportare in continuo il solfato ferroso da bagni solforici e unità di ossidazione catalitica (es. serie PEROXY STEEL®) per produrre cloruro ferrico da bagni cloridrici.

Nel caso di decapaggio di componenti di minori dimensioni vengono inoltre proposti formulati di decapaggio completi a base di acido fosforico o a base di acidi organici meno aggressivi e meno pericolosi per l'operatore.

Infine, una classe di prodotti particolari consente di conseguire una contemporanea azione detergente rendendo possibile eseguire congiuntamente le operazioni di sgrassaggio e di decapaggio.

## DECAPANTI PER TITANIO, NICHEL E LEGHE

Comunemente le soluzioni usate per decapare il TITANIO sono a base di acidi nitrico e fluoridrico. I difetti ed i problemi principali che derivano dall'impiego di tali soluzioni sono essenzialmente di ordine ambientale-sicurezza e di natura metallurgica.

### Problemi ambientali e di sicurezza

- L'attacco ossidante sul metallo provoca la formazione di ossidi di azoto che si liberano nell'atmosfera.

Questi gas sono fortemente inquinanti ed aggressivi verso le strutture metalliche, sono estremamente dannosi per la salute e contribuiscono al fenomeno delle piogge acide.

- I processi di depurazione tradizionali delle acque di lavaggio e dei bagni esausti non consentono l'eliminazione dei nitrati dalla soluzione.

- La presenza di acido fluoridrico aggrava la pericolosità della soluzione nei confronti dell'operatore.

## Problemi metallurgici

L'elevata resistenza degli ossidi di titanio ha promosso l'impiego di soluzioni di decapaggio molto aggressive.

Queste agiscono in modo deciso anche sul metallo base e sono pertanto causa dell'insorgenza dei seguenti problemi:

- corrosione generalizzata della superficie
- corrosione localizzata del cordone di saldatura
- consumo di metallo.

L'attacco del metallo base comporta inoltre la produzione di idrogeno nascente che, data la sua affinità con il titanio, viene assorbito nella matrice del metallo causandone infragilimento.

## Nuove soluzioni di decapaggio DECAPANTI Serie TI

Alla luce di quanto sopra descritto, CONDOROIL CHEMICAL ha sviluppato una serie di prodotti di decapaggio specifici per il titanio e le sue leghe che consentono di risolvere egregiamente i problemi descritti.

Le caratteristiche che accomunano i nuovi prodotti sviluppati sono l'assenza di acidi nitrico e cloridrico e la presenza di acqua ossigenata opportunamente stabilizzata.

La formazione del complesso titanile rende favorita la dissoluzione degli ossidi superficiali rispetto alla dissoluzione del metallo base e questo rende possibile decapare il metallo con soluzioni blande che non provocano corrosione superficiale, preservano il cordone di saldatura ed evitano di aggredire, e quindi consumare, il metallo.

Inoltre la scarsa reattività della soluzione nei confronti del metallo evita il suo attacco acido e quindi l'evoluzione dell'idrogeno.

All'interno della serie di prodotti sviluppati da CONDOROIL CHEMICAL, due trovano largo impiego nell'industria.

### **DECAPANTE TI 90**

Il DECAPANTE TI 90 trova principale impiego nel decapaggio di tubi saldati, tubi ricotti, lamiere, vergelle e apparecchiature per industria chimica e petrolchimica in genere.

Nella sua formulazione è presente una modesta concentrazione di acido fluoridrico libero che consente di disporre di elevate velocità di decapaggio.

In funzione delle condizioni operative è possibile decidere il grado di attacco del metallo base fino a cancellare gli eventuali difetti superficiali e a produrre una superficie omogeneamente satinata

### **DECAPANTE TI 70**

Il DECAPANTE TI 70 trova principale impiego nel decapaggio di protesi medicali, molle, bulloneria per industria aeronautica e automobilistica, leghe a memoria di forma.

Il prodotto, rispetto al TI 90, presenta la peculiarità di essere esente anche da acido fluoridrico.

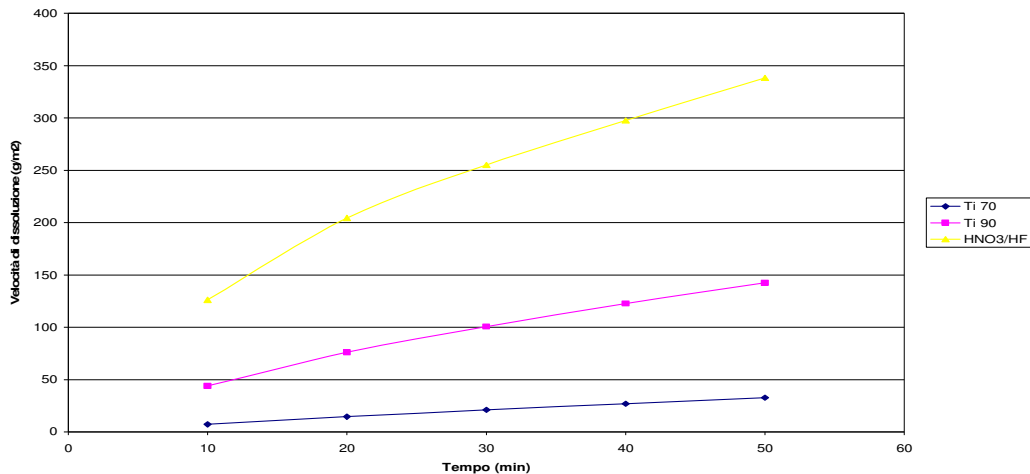
Questo riduce a valori bassissimi la velocità di attacco del metallo base e pertanto l'evoluzione di idrogeno è pressoché nulla.

La superficie del metallo trattato non subisce alterazione visiva dal momento che la soluzione agisce solo sugli ossidi di titanio.

Lavorando a concentrazioni elevate è però possibile avere un livellamento delle asperità del metallo e quindi rendere la superficie levigata e brillante.

L'assenza di acido fluoridrico consente infine di potere utilizzare vasche in acciaio inossidabile, di evitare impianti di aspirazione e dispositivi particolari di protezione individuale e di avere in azienda un prodotto tossico.

Il decapante TI 70 trova anche impiego nel decapaggio di manufatti in nichel puro, eliminando i rischi di corrosione superficiale.



#### VALUTAZIONE DELL'ASSORBIMENTO DI GAS NEL METALLO

Stato del tubo	Ti	Fe	C	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Dopo Sbozzatura	Resto	0,036	Nd	Nd	Nd	0,00324
Dopo Laminazione	Resto	0,036	0,02	0,014	0,13	0,00392
Dopo Sgrassaggio	Resto	0,036	0,04	0,015	0,11	0,00361
Dopo Decapaggio in TI 70	Resto	0,036	0,04	0,015	0,11	0,00362
Dopo Trattamento termico in Argon a 620°	Resto	0,036	0,03	0,013	0,10	0,00366

Stato del tubo	Ti	Fe	C	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Dopo Sbozzatura	Resto	0,045	0,013	0,011	0,11	0,00309
Dopo Laminazione	Resto	0,045	0,015	0,013	0,12	0,00349
Dopo Sgrassaggio	Resto	0,045	0,015	0,013	0,12	0,00396
Dopo Decapaggio in TI 70	Resto	0,045	0,02	0,017	0,11	0,00352
Dopo Trattamento termico in Argon a 620°	Resto	0,045	0,02	0,014	0,11	0,00405

**Nota:** Le analisi ci sono state gentilmente concesse dalla società DMV Stainless con la quale abbiamo collaborato per la messa a punto del processo di decapaggio attualmente in uso. Gli obiettivi di evitare l'aggressione superficiale del tubo, di avere una superficie omogeneamente sbiancata e passivata e di non avere incremento di idrogeno sono stati raggiunti con l'impiego di una soluzione di DECAPANTE TI 70.

## DECAPANTI PER RAME E LEGHE

Per decapare e brillantare superfici di rame e sue leghe sono sempre state tradizionalmente utilizzate soluzioni contenenti acido nitrico.

Con lo svilupparsi di una più puntuale attenzione a tutela dell'ambiente e dell'operatore le normative relative all'emissioni in atmosfera e gli scarichi nelle acque sono diventate sempre più restrittive.

Questo inasprimento dei limiti imposti ha reso sempre più difficoltoso l'utilizzo delle miscele nitriche richiedendo l'impiego di tecnologie atte a contenere le emissioni di ossido di azoto in atmosfera (es. nostre unità PEROXY STEEL® per la riossidazione catalitica con ossigeno degli ossidi di azoto ad acido nitrico) e di nitrati/nitriti nelle acque (provenienti dai bagni esausti, delle acque di risciacquo e delle torri di abbattimento fumi).

Il costo sempre maggiore del decapaggio e la difficoltà di rispondere ai requisiti richiesti dalle normative più severe ha promosso negli ultimi anni lo sviluppo di miscele di decapaggio alternative ed esenti da acido nitrico. Alcune di tali miscele operano solo sull'ossido ripulendo la superficie del metallo, altre miscele, principalmente a base di acqua ossigenata stabilizzata, agiscono anche sul metallo base livellando le asperità e creando così una superficie levigata e brillante.

## DECAPAGGIO ALLUMINIO E LEGHE LEGGERE

Dato che le leghe leggere sono costituite da materiali anfoteri le loro superfici possono essere decapate sia con soluzioni fortemente alcaline sia con soluzioni di natura acida.

Per quanto riguarda i prodotti alcalini, oltre alla gamma standard tradizionale, trovano oggi impiego dei nuovi formulati che riducono le emissioni di idrogeno grazie alla presenza di agenti ossidanti (es. nostro DESCAL P 62). Tali agenti ossidanti vengono poi ripristinati con l'aggiunta di acqua ossigenata stabilizzata.

Per quanto invece riguarda i prodotti acidi sono tuttora innovativi i prodotti esenti da acido nitrico (es. nostro DESCAL P 61) che consentono di eliminare a monte i problemi generati dalle emissioni di NOx nell'atmosfera e dalla presenza di nitrati/nitriti nelle acque reflue.

Tali formulati esenti da acido nitrico vengono utilizzati sia per svolgere normali azioni di decapaggio sia per rimuovere le patine nere che si creano durante le fasi di decapaggio alcalino su alluminio legato

## PRODOTTI PER BRILLANTATURA CHIMICA, CON SFERE/ELETTROLITICA

Per scopi estetici o funzionali i metalli vengono a volte lucidati a specchio con operazioni cosiddette di brillantatura o lucidatura.

Tralasciando la lucidatura meccanica con spazzole e/o paste abrasive la lucidatura dei metalli può essere eseguita per levigatura chimica, elettrolitica o mediante una vibrofinitura meccanica coadiuvata dall'uso di prodotti chimici.

I metalli che generalmente vengono sottoposti a processi di lucidatura sono gli acciai inossidabili, l'alluminio e le sue leghe e il rame e le sue leghe.



## ADDITIVI DI SGRASSAGGIO – AGENTI SCHIUMOGENI

Per migliorare il potere bagnante degli acidi in modo da rendere più uniforme l'attacco e per consentire la rimozione di oli e contaminanti organici vengono proposti degli additivi, da aggiungere ai bagni di decapaggio, composti da agenti tensioattivi e idrotopi.

Per contenere invece le emissioni di fumi nei bagni operanti ad alte temperature trovano invece impiego dei formulati che, in ambiente acido, formano sul bagno uno strato di schiuma stabile e compatto.