

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 019 964
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: 13.04.83

(51) Int. Cl.³: C 23 F 3/04

(21) Numéro de dépôt: 80200451.5

(22) Date de dépôt: 14.05.80

(54) Bain pour le polissage chimique de surfaces en acier.

(30) Priorité: 25.05.79 FR 7913556

(43) Date de publication de la demande:
10.12.80 Bulletin 80/25(45) Mention de la délivrance du brevet:
13.04.83 Bulletin 83/15(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités:
FR - A - 1 248 865
US - A - 2 862 814
US - A - 3 457 107
US - A - 3 839 112

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 2, 13
janvier 1975, page 142, ref. 6539x Columbus,
Ohio, USA
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, no. 20, 13
novembre 1972, page 193, réf. 12956t,
Columbus, Ohio, USA

(73) Titulaire: SOLVAY & Cie (Société Anonyme)
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeur: Tytgat, Daniel
Avenue de Janvier 23
B-1200 Bruxelles (BE)
Inventeur: Rochus, Raymond
Rue Théo Toussaint 35
B-5800 Gembloux (BE)
Inventeur: Marechal, Michel
Avenue des Coccinelles 3
B-1170 Bruxelles (BE)

(74) Mandataire: Eischen, Roland
Solvay & Cie Département de la Propriété
Industrielle Rue de Ransbeek 310
B-1120 Bruxelles (BE)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Bain pour le polissage chimique de surfaces en acier

La présente invention a pour objet une composition d'un bain pour le polissage chimique de surfaces en acier, en particulier en acier inoxydable.

Le polissage chimique des surfaces métalliques est une technique bien connue (Polissage électrolytique et chimique des métaux—W. J. Mc. G. Tegart-Dunod—1960—p. 122 et suivantes). Cette technique consiste à traiter les surfaces métalliques à polir, avec des bains d'acides minéraux contenant des additifs adéquats, notamment des régulateurs de viscosité, des agents tensioactifs et éventuellement des agents de brillantage.

Pour le polissage chimique des surfaces en acier, notamment en acier inoxydable, on utilise généralement des bains aqueux contenant, en mélange, de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et éventuellement de l'acide phosphorique.

Ainsi, dans le brevet Etats-Unis 3 709 824 publié le 9 janvier 1973 et cédé à Nippon Soda Co Ltd, on fournit une composition d'un bain pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide phosphorique (145 à 580 g/l), d'acide nitrique (17 à 85 g/l) et d'acide chlorhydrique (16 à 80 g/l), un régulateur de viscosité choisi parmi les polymères hydrosolubles, un surfactant et de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage.

Les bains de polissage conformes à cette composition connue sont très efficaces. Utilisés à une température de l'ordre de 70 à 100°C, ils permettent d'obtenir en quelques minutes, généralement en moins de trois minutes, un polissage et un brillantage optimum de surfaces en acier inoxydable allié au chrome et au nickel.

Un inconvénient de ces bains de polissage connus réside dans leur grande vitesse d'action, qui les rend inutilisables pour certaines applications, notamment pour le polissage de la face interne des parois de cuves de grandes dimensions, telles que des chaudières, des autoclaves ou des cristalliseurs. Le temps nécessaire pour le remplissage et la vidange de telles cuves étant en général largement supérieur à la durée du traitement de polissage chimique optimum, il devient en effet impossible d'obtenir un poli uniforme de la paroi, certaines zones de celle-ci étant insuffisamment polies, tandis que d'autres risquent d'être corrodées.

La grande vitesse d'action des bains de polissage chimique connus rend par ailleurs le contrôle de polissage difficile, de sorte que, jusqu'à présent, la technique du polissage chimique n'a pas pu être exploitée avec succès dans des installations fermées ou difficilement accessibles, par exemple pour le polissage de la face interne de tubes d'échangeurs calorifiques ou pour le polissage de composants de tuyau-

teries tels que des vannes, des clapets ou des soupapes.

L'invention a pour but de porter remède aux inconvénients précités, en fournissant une composition d'un bain pour le polissage chimique de surfaces en acier, notamment en acier inoxydable, qui présente une vitesse d'action modérée tout en assurant néanmoins l'obtention de polis comparables à ceux obtenus avec les bains de polissage connus. Elle a notamment pour but de fournir une composition d'une bain de polissage qui, utilisé à une température de l'ordre de 20 à 100°C, nécessite plusieurs heures de traitement pour conférer un poli optimum à des surfaces en acier inoxydable allié au chrome et au nickel.

L'invention concerne dès lors un bain pour de polissage chimique de surfaces en acier, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide phosphorique, d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, un régulateur de viscosité, un surfactant et de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage; selon l'invention, la normalité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 1 et 6, le rapport entre la normalité de chaque acide du mélange d'acides et la normalité globale de celui-ci est compris entre 0,05 et 0,80 pour l'acide phosphorique, entre 0,15 et 0,90 pour l'acide chlorhydrique et entre 0,001 et 0,80 pour l'acide nitrique, le régulateur de viscosité est un éther de cellulose dont la teneur, exprimée en g/l de solution aqueuse, est comprise entre 0,3 et 0,7 fois la normalité globale du mélange d'acides, le surfactant est du chlorure d'alkylpyridinium dont la teneur, exprimée en g/l de solution aqueuse, est comprise entre 0,15 et 0,45 fois la normalité globale du mélange d'acides, et la teneur en acide sulfosalicylique, exprimée en g/l de solution aqueuse, est comprise entre 0,15 et 0,40 fois la normalité globale du mélange d'acides.

Dans le bain de polissage chimique selon l'invention, les teneurs respectives en acides phosphorique, chlorhydrique et nitrique, en éther de cellulose, en chlorure d'alkylpyridinium et en acide sulfosalicylique sont choisies en fonction de la nature du métal traité, de la température de travail et de la durée souhaitée pour le traitement de polissage.

Des compositions qui conviennent bien pour assurer le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable allié au chrome et au nickel, en un temps compris entre 2 et 24 heures sont celles pour lesquelles la normalité globale du mélange d'acides est comprise entre 1,5 et 3, le rapport entre la normalité de chaque acide du mélange d'acides et la normalité globale de celui-ci étant avantageusement comprise entre 0,20 et 0,60 pour l'acide phosphorique, entre 0,25 et 0,75 pour l'acide chlorhydrique et entre

0,002 et 0,10, de préférence 0,005 et 0,05, pour l'acide nitrique.

Toutes autres choses étant égales, les teneurs respectives en éther de cellulose, en chlorure d'alkylpyridinium et en acide sulfosalicylique dans le bain de polissage selon l'invention dépendent de sa teneur globale en acides phosphorique, chlorhydrique et nitrique. Selon l'invention, il est généralement avantageux qu'en plus, le rapport entre le poids de chlorure d'alkylpyridinium et le poids d'éther de cellulose soit compris entre 0,5 et 1,5 et le rapport entre le poids de chlorure d'alkylpyridinium et le poids d'acide sulfosalicylique soit compris entre 1 et 3. Des compositions préférées sont celles dans lesquelles le poids d'éther de cellulose est égal au poids de chlorure d'alkylpyridinium et est double du poids d'acide sulfosalicylique.

L'éther de cellulose utilisé dans le bain de polissage chimique selon l'invention doit être soluble dans l'eau. La méthylcellulose convient particulièrement bien.

Le chlorure d'alkylpyridinium est de préférence choisi parmi ceux dérivés d'alkanes possédant de 10 à 18 atomes de carbone. Le chlorure de cétylpyridinium et le chlorure de laurylpyridinium se sont avérés particulièrement avantageux.

L'intérêt de l'invention va apparaître à la lecture des exemples d'application suivants.

Exemple 1

On a utilisé un bain de polissage chimique conforme à l'invention, pour polir la face interne d'une cuve en acier inoxydable de 27,5 m³ de capacité et de 2,5 m de diamètre, réalisée en acier inoxydable de nuance 316 L, qui est un acier allié au chrome (16,0 à 18,8%), au nickel (10,0 à 14,0%) et au molybdène (2,0 à 3,0%) (Techniques de l'Ingénieur—Métallurgie—Tome I—M.323—17—Mars 1974).

Le bain de polissage utilisé avait la composition suivante:

Mélange d'acides:	
acide phosphorique	0,3 N
acide chlorhydrique	2,5 N
acide nitrique	0,01 N
Normalité globale:	2,81 N

Régulateur de viscosité: méthylcellulose produit sous le nom "Methocel MC 4000" (Dow Chem. Co): 1 g/l

Surfactant: chlorure de lauryl pyridinium produit sous le nom "Dehyquart C" (Henkel Int. GmbH): 1 g/l

Agent de brillantage: acide sulfosalicylique: 0,5 g/l

On a introduit le bain de polissage dans la cuve, à raison de 5l par dm² de surface à et on l'y a soumis à un mouvement d'agitation

au moyen d'un agitateur à pales, tout en maintenant sa température à 45°C.

Après sept heures et demie de traitement, on a vidangé la cuve et on l'a rincée au moyen d'eau carbonatée.

A l'issue de traitement, la totalité de la surface intérieure de la cuve s'est révélée brillante et uniformément lisse au toucher, sans aspérité ni zone corrodée.

Exemple 2

A titre de comparaison, on a soumis une cuve analogue à celle de l'exemple 1, à un polissage mécanique au moyen d'un abrasif dont la granulométrie des grains correspondait au n°270 de la série ASTM des tamis normalisés.

A l'issue de l'essai, la surface intérieure de la cuve a révélé un poli non homogène. Au toucher, la surface présentait encore une rugosité non négligeable.

Une comparaison des exemples 1 et 2 montre que le bain de polissage selon l'invention permet d'obtenir des polis de très grande qualité dans des cuves en acier inoxydable de grande capacité, grâce à l'application d'une technique de polissage chimique à action lente.

Revendications

1. Bain pour le polissage chimique de surfaces en acier, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide phosphorique, d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, un régulateur de viscosité, un surfactant et de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage, caractérisé en ce que la normalité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 1 et 6, et le rapport entre la normalité de chaque acide du mélange d'acides et la normalité globale de celui-ci est compris entre 0,05 et 0,80 pour l'acide phosphorique, entre 0,15 et 0,90 pour l'acide chlorhydrique et entre 0,001 et 0,80 pour l'acide nitrique, en ce que le régulateur de viscosité est un éther de cellulose et sa teneur, exprimée en g/l de solution aqueuse, est comprise entre 0,3 et 0,7 fois la normalité globale du mélange d'acides, en ce que le surfactant est du chlorure d'alkylpyridinium et sa teneur, exprimée en g/l de solution aqueuse, est comprise entre 0,15 et 0,45 fois la normalité globale du mélange d'acides, et en ce que la teneur en acide sulfosalicylique, exprimée en g/l de solution aqueuse, est comprise entre 0,15 et 0,40 fois la normalité globale du mélange d'acides.

2. Bain de polissage chimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la normalité globale du mélange d'acides est comprise entre 1,5 et 3.

3. Bain de polissage chimique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport entre la normalité de chaque acide du mélange d'acides et la normalité globale de celui-ci est compris entre 0,20 et 0,60 pour l'acide phosphorique, entre 0,25 et 0,75 pour

l'acide chlorhydrique et entre 0,002 et 0,10 pour l'acide nitrique.

4. Bain de polissage chimique selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport entre la normalité de l'acide nitrique et la normalité globale du mélange d'acides est compris entre 0,005 et 0,05.

5. Bain de polissage chimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport entre le poids de chlorure d'alkylpyridinium et le poids d'éther de cellulose dans la solution aqueuse est compris entre 0,5 et 1,5, et le rapport entre le poids de chlorure d'alkylpyridinium et le poids d'acide sulfosalicylique dans la solution aqueuse est compris entre 1 et 3.

6. Bain de polissage chimique selon la revendication 5, caractérisé en ce que le poids d'éther de cellulose dans la solution aqueuse est égal au poids de chlorure d'alkylpyridinium et est double du poids d'acide sulfosalicylique.

7. Bain de polissage chimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'éther de cellulose est de la méthylcellulose.

8. Bain de polissage chimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le chlorure d'alkylpyridinium est choisi parmi ceux dérivés d'alkanes possédant de 10 à 18 atomes de carbone.

9. Bain de polissage chimique selon la revendication 8, caractérisé en ce que le chlorure d'alkylpyridinium est du chlorure de cétylpyridinium et/ou du chlorure de laurylpyridinium.

Patentansprüche

1. Bad zum chemischen Polieren von Stahloberflächen, enthaltend, in wässriger Lösung, ein Gemisch aus Phosphorsäure, Salzsäure und Salpetersäure, einen Viskositätsregler, ein oberflächenaktives Mittel und Sulfosalicylsäure als Glanzbildner, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren in der wässrigen Lösung zwischen 1 und 6 liegt und das Verhältnis zwischen der Normalität jeder Säure des Säuregemisches und der Gesamtnormalität des Gemisches zwischen 0,05 und 0,80 für die Phosphorsäure, zwischen 0,15 und 0,90 für die Salzsäure und zwischen 0,001 und 0,80 für die Salpetersäure liegt, und dass der Viskositätsregler ein Zelluloseether ist und sein Gehalt, ausgedrückt in g/l der wässrigen Lösung, zwischen dem 0,3- und 0,7-fachen der Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren liegt, dass das oberflächenaktive Mittel ein Alkylpyridiniumchlorid ist und sein Gehalt, ausgedrückt in g/l der wässrigen Lösung, zwischen dem 0,15- und dem 0,45-fachen der Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren liegt, und dass der Gehalt an Sulfosalicylsäure, ausgedrückt in g/l der wässrigen Lösung, zwischen dem 0,15- und dem 0,40-fachen der Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren liegt.

2. Bad zum chemischen Polieren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren zwischen 1,5 und 3 beträgt.

3. Bad zum chemischen Polieren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen der Normalität jeder Säure des Gemisches der Säuren und der Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren zwischen 0,20 und 0,60 für die Phosphorsäure, zwischen 0,25 und 0,75 für die Salzsäure und zwischen 0,002 und 0,10 für die Salpetersäure liegt.

4. Bad zum chemischen Polieren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen der Normalität der Salpetersäure und der Gesamtnormalität des Gemisches der Säuren zwischen 0,005 und 0,05 liegt.

5. Bad zum chemischen Polieren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Alkylpyridiniumchlorids und dem Gewicht des Zelluloseethers in der wässrigen Lösung zwischen 0,5 und 1,5 liegt und dass das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Alkylpyridiniumchlorids und dem Gewicht der Sulfosalicylsäure in der wässrigen Lösung zwischen 1 und 3 liegt.

6. Bad zum chemischen Polieren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewicht des Zelluloseethers in der wässrigen Lösung gleich dem Gewicht des Alkylpyridiniumchlorids und das Doppelte des Gewichtes der Sulfosalicylsäure ist.

7. Bad zum chemischen Polieren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zelluloseether Methylzellulose ist.

8. Bad zum chemischen Polieren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylpyridiniumchlorid unter den von Alkanen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Alkylpyridiniumchloriden ausgewählt ist.

9. Bad zum chemischen Polieren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylpyridiniumchlorid Cetylpyridiniumchlorid und/oder Laurylpyridiniumchlorid ist.

Claims

1. Bath for the chemical polishing of steel surfaces, which comprises, in aqueous solution, a mixture of phosphoric acid, hydrochloric acid and nitric acid, a viscosity regulator, a surface-active agent, and sulphosalicylic acid as a brightener, characterised in that the overall normality of the mixture of acids in the aqueous solution is between 1 and 6 and the ratio of the normality of each acid in the mixture of acids to the overall normality of the mixture is between 0.05 and 0.80 in the case of phosphoric acid, between 0.15 and 0.90 in the case of hydrochloric acid and between 0.001 and 0.80 in the

case of nitric acid, in that the viscosity regulator is a cellulose ether and the proportion thereof, expressed in g/litre of aqueous solution, is between 0.3 and 0.7 times the overall normality of the mixture of acids, in that the surface-active agent is an alkylpyridinium chloride and the proportion thereof, expressed in g/litre of aqueous solution, is between 0.15 and 0.45 times the overall normality of the mixture of acids, and in that the proportion of sulphosalicylic acid, expressed in g/litre of aqueous solution, is between 0.15 and 0.40 times the overall normality of the mixture of acids.

2. Chemical polishing bath according to Claim 1, characterised in that the overall normality of the mixture of acids is between 1.5 and 3.

3. Chemical polishing bath according to Claim 1 or 2, characterised in that the ratio of the normality of each acid in the mixture of acids to the overall normality of the mixture is between 0.20 and 0.60 in the case of phosphoric acid, between 0.25 and 0.75 in the case of hydrochloric acid and between 0.002 and 0.10 in the case of nitric acid.

4. Chemical polishing bath according to Claim 3, characterised in that the ratio of the normality of the nitric acid to the overall

normality of the mixture of acids is between 0.005 and 0.05.

5. Chemical polishing bath according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the ratio of the weight of alkylpyridinium to the weight of cellulose ether in the aqueous solution is between 0.5 and 1.5 and the ratio of the weight of alkylpyridinium chloride to the weight of sulphosalicylic acid in the aqueous solution is between 1 and 3.

6. Chemical polishing bath according to Claim 5, characterised in that the weight of cellulose ether in the aqueous solution is equal to the weight of alkylpyridinium chloride and is twice the weight of sulphosalicylic acid.

7. Chemical polishing bath according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that the cellulose ether is methylcellulose.

8. Chemical polishing bath according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the alkylpyridinium chloride is chosen from amongst those derived from alkanes possessing from 10 to 18 carbon atoms.

9. Chemical polishing bath according to Claim 8, characterised in that the alkylpyridinium chloride is cetylpyridinium chloride and/or laurylpyridinium chloride.

30

35

40

45

50

55

60

65

5