

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **86200262.3**

51 Int. Cl.4: **C 23 F 3/06**

22 Date de dépôt: **20.02.86**

30 Priorité: **04.03.85 FR 8503263**

43 Date de publication de la demande:
03.09.86 Bulletin 86/36

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

71 Demandeur: **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)

72 Inventeur: **Lefevre, Pierre**
Rue J.B. Serkeyn, 63
B-1090 Bruxelles(BE)

72 Inventeur: **Marechal, Michel**
Avenue des Coccinelles, 3
B-1170 Bruxelles(BE)

54 **Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en acier.**

57 Le polissage chimique de surfaces en acier est réalisé par mise en contact de celles-ci avec un bain comprenant, en solution aqueuse, de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et des ions complexes ferricyanure. L'invention s'applique notamment au polissage de cuves de grandes dimensions en acier inoxydable allié au chrome et au nickel.

Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces
en acier

Cas S. 85/1

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention a pour objet la composition de bains pour le polissage chimique de surfaces en acier, en particulier en acier inoxydable.

5 Le polissage chimique des surfaces métalliques, qui constitue une technique bien connue (Polissage électrolytique et chimique des métaux - W.J. Mc G. TEGART - Dunod - 1960 - p. 122 et suivantes), consiste à traiter les surfaces métalliques à polir avec des bains d'acides minéraux (généralement un mélange, en solution aqueuse, d'acides chlorhydrique, phosphorique et nitrique) contenant des
10 additifs adéquats tels que des agents tensio-actifs, des régulateurs de viscosité et des agents de brillantage. Ainsi, dans le brevet US-A-3 709 824, 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, d'acide nitrique
15 et d'acide chlorhydrique, un régulateur de viscosité choisi parmi les polymères hydrosolubles, un surfactant et de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage. Ce bain de polissage connu s'est révélé très efficace. Il présente toutefois l'inconvénient de contenir plusieurs additifs organiques, qui en grèvent le coût,
20 compliquent sa mise en oeuvre et constituent une source de pollution lors du rejet du bain usé.

On connaît un bain de composition plus simple, pour le polissage chimique des aciers, ce bain comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide
25 nitrique, du ferrocyanure de potassium et le surfactant OP-7 qui est un tensioactif non ionique de la famille des alkylphénols (Central Patents Index, Basic Abstracts Journal, section E, Derwent Publications Ltd, Londres, abrégé 13581 U-EM: certificat d'auteur soviétique SU-344035). A l'usage, ce bain connu s'est toutefois

révélé impuissant à réaliser des polissages uniformes, de bonne qualité.

Les bains de polissage connus qui viennent d'être décrits présentent la particularité commune d'attaquer le métal à très grande vitesse. Un traitement de polissage d'une surface en acier avec de tels bains ne peut généralement pas excéder quelques minutes, sous peine d'engendrer des corrosions locales. Cette grande vitesse d'action des bains de polissage connus est un inconvénient, car elle 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 nécessité 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, d'autres étant profondément corrodées. La grande vitesse d'action des bains de polissage chimique connus rend par ailleurs le contrôle du polissage difficile. Ces bains connus sont en outre inopérants pour le polissage de surfaces au contact desquelles le renouvellement du bain est difficile, car il en résulte des modifications brutales des compositions locales du bain.

La présente invention a pour but de porter remède aux inconvénients précités des bains de polissage connus, en fournissant des compositions de bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable austénitique, notamment en acier allié au chrome et au nickel, qui permettent d'éviter la mise en oeuvre de multiples additifs, qui sont efficaces dans tous les types d'application y compris le polissage de surfaces de grandes dimensions ou de surfaces difficilement accessibles et qui permettent de réaliser des polis d'excellente qualité.

L'invention concerne dès lors des bains pour le polissage chimique de surfaces en acier, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique; selon l'invention, les bains comprennent dans la solution aqueuse, des ions complexes ferricyanure.

Dans les bains selon l'invention, les ions complexes ferricyanure sont des cyanures complexes de formule générale $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, appelés également hexacyanoferrates (III) (Encyclopedia of Chemical Technology - Kirk-Othmer - John Wiley & Sons, Inc.

5 - 1967 - Vol. 12 - pages 25, 26, 31, 32). Ils peuvent être présents dans la solution aqueuse à l'état de tous composés dissous tels que, par exemple, l'acide hexacyanoferrique (III), le ferricyanure d'ammonium et les ferricyanures des métaux alcalins et alcalino-terreux. Des composés préférés sont les ferricyanures des métaux alcalins, 10 le ferricyanure de potassium étant spécialement conseillé.

Dans les bains de polissage chimique selon l'invention, les teneurs respectives en acides phosphorique, chlorhydrique et nitrique, et en ions complexes ferricyanure sont choisies en fonction de la nature du métal traité, de la température de travail et de la durée 15 souhaitée pour le traitement de polissage. Des bains conformes à l'invention qui conviennent bien pour assurer le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable allié au chrome et/ou au nickel, en un temps compris entre 2 et 24 heures sont ceux dans lesquels la solution aqueuse comprend, par litre, entre 1 et 6 moles d'acide 20 chlorhydrique, entre 0,05 et 0,3 mole d'acide phosphorique, entre 0,005 et 0,5 mole d'acide nitrique et entre $0,3 \times 10^{-6}$ et 0,3 ion-gramme de ferricyanure. Dans ces bains, il est avantageux que la teneur en ions ferricyanure n'excède pas 0,1 ion-gramme par litre, de préférence 0,001 ion-gramme par litre. Des bains spécialement 25 recommandés sont ceux dans lesquels la molarité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 1 et 7, de préférence 2 et 6. Les molarités comprises entre 2,5 et 5 sont les plus avantageuses dans la majorité des applications. Des bains préférés sont ceux dans lesquels la solution aqueuse comprend, par 30 litre :

- de l'acide chlorhydrique à raison de 2,5 à 5 moles,
- de l'acide phosphorique à raison de 0,1 à 0,2 mole,
- de l'acide nitrique à raison de 0,01 à 0,1 mole, et
- du ferricyanure de potassium à raison de $0,3 \times 10^{-5}$ à 35 2×10^{-4} ion-gramme.

Des bains recommandés pour un polissage lent à basse température, n'excédant pas 30°C, généralement à la température ambiante de 15 à 25°C, sont ceux dans lesquels la solution aqueuse comprend, par litre :

- 5 - de l'acide chlorhydrique, à raison d'au moins 3 moles,
- de l'acide phosphorique, à raison d'au moins 0,10 mole,
- de l'acide nitrique, à raison d'au moins 0,05 mole, et
- du ferricyanure de potassium à raison de $0,3 \times 10^{-4}$ à 1×10^{-3} mole.

- Les bains selon l'invention peuvent éventuellement contenir
- 10 des additifs habituellement présents dans les bains connus pour le polissage chimique des métaux, tels que, par exemple, des agents tensioactifs, des inhibiteurs de corrosion, des régulateurs de viscosités et des agents de brillantage. Le cas échéant, on préfère que les bains contiennent ces additifs en des quantités relatives,
- 15 par rapport au cyanure complexe, qui n'excèdent pas respectivement :
- 1:3 pondéral, dans le cas d'agents tensioactifs de la classe des chlorures d'alkylpyridinium;
 - 1:1 pondéral, dans le cas d'agents tensioactifs de la classe des alkylphénols;

20 - 1:1 molaire, dans le cas d'épaississants choisis parmi les éthers de cellulose.

Des bains préférés sont ceux qui sont essentiellement exempts de tels additifs.

- Toutes autres choses restant égales, on a observé que la
- 25 substitution d'ions ferricyanure, conformément à l'invention, aux ions ferrocyanure dans le bain connu décrit plus haut (Central Patent Index, Basic Abstracts Journal, section E, Derwent Publications Ltd., Londres, abrégé 13581 U-EM : certificat d'auteur soviétique SU-344035) a pour résultat une amélioration considérable
- 30 de la qualité du polissage. Un autre avantage des bains de polissage selon l'invention réside dans leur aptitude, après adaptation des concentrations respectives en leurs constituants, à réaliser des polissages à vitesse d'action modérée, pouvant être répartis sur plusieurs heures, de façon à permettre le polissage uniforme de

surfaces de grande dimensions ou de surfaces difficilement accessibles. Ils sont spécialement bien adaptés au polissage de surfaces métalliques dont l'aire (exprimée en m^2) peut aller jusqu'à environ six fois le volume (exprimé en m^3) du bain de polissage qui est à son contact.

Dans une forme de réalisation particulière des bains de polissage selon l'invention, ceux-ci contiennent des anions sélectionnés parmi les ions bromure, iodure et thiocyanate. Ces anions peuvent généralement être mis en oeuvre à l'état de bromure, d'iodure ou de thiocyanate de métal alcalin, celui-ci étant avantageusement le sodium. Les bains selon cette forme de réalisation de l'invention se sont révélés spécialement avantageux pour le polissage d'assemblages soudés, au niveau des cordons de soudure. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les teneurs en anions bromure, iodure ou thiocyanate compris entre 10^{-5} et 1 ion-gramme par litre, les teneurs comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} ion-gramme par litre étant préférées.

Les bains selon l'invention conviennent pour le polissage de toutes surfaces en acier inoxydable austénitique. Ils trouvent une application spécialement avantageuse dans le polissage des aciers inoxydables austénitiques alliés au chrome et au nickel, notamment ceux contenant entre 12 et 26 % de chrome et entre 6 et 22 % de nickel, tels que les aciers 18/8 et 18/10, par exemple.

L'invention concerne dès lors aussi un procédé pour le polissage d'une surface en acier, selon lequel on met la surface en contact avec un bain de polissage chimique conforme à l'invention.

Dans le procédé selon l'invention, on peut mettre en oeuvre un bain préfabriqué, au contact duquel on met ensuite la surface métallique à polir.

On préfère toutefois agir conformément à une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention qui consiste à former le bain de polissage in situ au contact de la surface métallique à polir. A cet effet, conformément à cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, on met d'abord la surface métallique en contact avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide

phosphorique et d'acide nitrique, puis on ajoute des ions complexes ferricyanure à la solution, pendant qu'elle est en contact avec la surface métallique. Dans la mise en oeuvre de cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, il est avantageux d'attendre
5 que la surface métallique ait subi une attaque substantielle par la solution d'acides, avant d'y ajouter les ions ferricyanure; en pratique, on peut avantageusement régler l'intervalle de temps entre le moment où on met la surface à polir en contact avec la solution d'acides et le moment où on ajoute les ions complexes
10 ferricyanure à ladite solution, de manière qu'il y corresponde une attaque de la surface par la solution, d'une profondeur comprise entre 0,1 et 6 microns, de préférence entre 0,5 et 4 microns.

Dans le procédé selon l'invention, le temps de contact de la surface à polir avec le bain doit être suffisant pour réaliser un
15 polissage efficace de la surface; il ne peut toutefois pas excéder une valeur critique au-delà de laquelle des corrosions locales risquent d'apparaître sur la surface. Le temps de contact optimum dépend de nombreux paramètres tels que le métal ou l'alliage constitutif de la surface à polir, la configuration et la rugosité ini-
20 tiale de celle-ci, la composition du bain, la température de travail, la turbulence éventuelle du bain au contact de la surface, le rapport entre l'aire de la surface métallique à polir et le volume du bain mis en oeuvre; il doit être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

25 Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, mettant en oeuvre un bain de polissage à action lente, on met la surface à polir en contact avec la solution aqueuse d'acides à une température comprise entre 15 et 70°C de préférence 20 et 55°C, on ajoute les ions complexes ferricyanure à ladite
30 solution après avoir maintenu la surface à son contact pendant au moins 15 minutes, et on poursuit ensuite le maintien de la surface au contact du bain résultant pendant un temps au moins égal à 1 heure. Dans cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, l'addition des ions complexes ferricyanure à la solution d'acides
35 peut par exemple être opérée après que la surface à polir ait été

maintenue au contact de ladite solution pendant un temps compris entre 30 et 60 minutes et le bain résultant peut ensuite être maintenu au contact de la surface pendant un temps compris entre 6 et 24 heures.

- 5 L'intérêt de l'invention va être mis en évidence à la lecture des exemples d'application donnés ci-après.

Exemple 1

On a utilisé un bain de polissage chimique conforme à l'invention pour polir la face interne d'une cuve sphérique en acier
10 inoxydable de 6m³ de capacité et de 2,4 m de diamètre, réalisée en acier inoxydable de nuance ASTM-316L, qui est un acier allié au chrome (16,0 à 18,0 %), au nickel (10,0 à 14,0 %) et au molybdène (2,0 à 3,0 %) (Techniques de l'Ingénieur - Métallurgie -M.323A - 8 (Tableau G) - juillet 1983).

- 15 Le bain utilisé avait la composition suivante :

Mélange d'acides :

acide chlorhydrique	2,9 moles/l;
acide phosphorique	0,1 mole/l;
acide nitrique	0,01 mole/l;

- 20 Additif : ferricyanure de potassium 20 mg/l.

On a introduit le bain dans la cuve, à raison de 3,9 l par dm² de surface à polir, et on l'y a soumis à un mouvement d'agitation au moyen d'un agitateur à trois pales, tout en maintenant sa température entre 45 et 50°C.

- 25 Après 9 heures de traitement, on a vidangé la cuve et on l'a rincée à l'eau déminéralisée.

A l'issue du traitement, la totalité de la surface intérieure de la cuve s'est révélée brillante et uniformément lisse au toucher.

Exemple 2

30 On a utilisé un bain de polissage chimique conforme à l'invention pour polir la surface externe des tubes d'un échangeur tubulaire en acier inoxydable de 1,9 m de diamètre et de 6 m de longueur. Cet échangeur était équipé de 455 tubes de 50 mm de diamètre et de 9 chicanes réalisés, comme la virole, en acier inoxydable de nuance
35 ASTM-304L, qui est un acier allié au chrome (18,0 à 20,0 %) et au

nickel (8,0 à 12,0 %) (Techniques de l'Ingénieur - Métallurgie - M.323A - 8 (Tableau G) juillet 1983).

Le bain utilisé avait la composition suivante :

Mélange d'acides en solution aqueuse

5	acide chlorhydrique	2,7 moles/l;
	acide phosphorique	0,1 mole/l;
	acide nitrique	0,03 mole/l.

Additif : ferricyanure de potassium 30 mg/l

On a introduit ce bain dans un circuit de navette à raison de
10 1,3 l par dm^2 de surface à polir et on l'y a soumis à un mouvement
de passage linéaire sur les surfaces à traiter au moyen d'une pompe
de circulation, tout en maintenant sa température comprise entre 45
et 50°C par injection de vapeur à l'intérieur des tubes.

Après 6 heures de traitement, on a vidangé le circuit et on
15 l'a rincé à l'eau déminéralisée.

Ce bain a permis de polir chimiquement, de manière quasi
parfaite, la surface extérieure du faisceau tubulaire.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier
comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique,
d'acide phosphorique et d'acide nitrique, caractérisés en ce qu'ils
5 comprennent, dans la solution aqueuse, des ions complexes ferricya-
nure.

2 - Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que la
solution aqueuse comprend, par litre, entre 1 et 6 moles d'acide
chlorhydrique, entre 0,05 et 0,3 mole d'acide phosphorique, entre
10 0,005 et 0,5 mole d'acide nitrique et entre $0,3 \times 10^{-6}$ et 1×10^{-3}
ion-gramme de ferricyanure.

3 - Bains selon la revendication 2 caractérisés en ce que la
solution aqueuse comprend, par litre, entre 2,5 et 5 mole d'acide
chlorhydrique entre 0,1 et 0,2 mole d'acide phosphorique, entre
15 0,01 et 0,1 mole d'acide nitrique et entre $0,3 \times 10^{-5}$ et 2×10^{-4}
ion-gramme de ferricyanure.

4 - Bains selon la revendication 2, caractérisés en ce que la
solution aqueuse comprend, par litre, au moins 3 moles d'acide
chlorhydrique, au moins 0,10 mole d'acide phosphorique, au moins
20 0,05 mole d'acide nitrique et entre $0,3 \times 10^{-4}$ et 10^{-3} mole de
ferricyanure de potassium.

5 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisés en ce que les ions complexes ferricyanure sont
présents dans la solution à l'état de ferricyanure de potassium.

25 6 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
caractérisés en ce que la molarité globale du mélange d'acides dans
la solution aqueuse est comprise entre 2 et 6.

7 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
caractérisés en ce qu'ils contiennent un agent tensioactif de la
30 classe des chlorures d'alkylpyridinium, et/ou un régulateur de
viscosité de la classe des éthers de cellulose, en quantités rela-
tives, par rapport au complexe cyanuré, égales au maximum à 1:3

pondéral dans le cas de l'agent tensioactif et 1:1 molaire dans le cas du régulateur de viscosité.

8 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que la solution aqueuse contient en outre des anions sélectionnés parmi les ions bromure, iodure et thiocyanate, en quantité comprise entre 10^{-5} et 1 ion-gramme par litre.

9 - Procédé pour le polissage d'une surface en acier, selon lequel on met la surface en contact avec un bain de polissage chimique, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un bain conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on met d'abord la surface en contact avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique puis on ajoute des ions complexes ferricyanure à la solution.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'intervalle de temps entre le moment où on met la surface en contact avec la solution et le moment où on ajoute les ions complexes ferricyanure à ladite solution, est réglé de manière qu'il y corresponde une attaque de la surface par la solution, d'une profondeur comprise entre 0,1 et 6 microns.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 019 964 (SOLVAY & CIE.) * Revendication 1; exemple 1, page 4 *	1-11	C 23 F 3/06
Y	EP-A-0 025 624 (SOLVAY & CIE.) * Revendications 1,8-10; page 5, lignes 24-26; exemple 1, pages 9-11 *	1-7,9-11	
Y	FR-A-1 037 300 (HENKEL) * Résumé, point 1 *	8	
A	FR-A-2 476 146 (SOLVAY & CIE.) * Revendication 1 *	1	
A	US-A-1 809 041 (R.J. JENKINS) * Revendication 1; page 1, lignes 44-46 *	8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	US-A-4 289 576 (J.M. WILSON)		C 23 F 3/00 C 23 F 1/00 C 23 G 1/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-06-1986	Examineur TORFS F.M.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			