

⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑩

Numéro de publication:

**0 274 776
A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑪

Numéro de dépôt: **87202404.7**

⑬

Int. Cl. 4: **C23F 3/06**

⑭

Date de dépôt: **03.12.87**

⑮

Priorité: **15.12.86 FR 8617621**

⑯

Date de publication de la demande:
20.07.88 Bulletin 88/29

⑰

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

⑱

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

⑲

Inventeur: **Tytgat, Daniel**
Avenue de Janvier, 23
B-1200 Bruxelles(BE)
Inventeur: **Reignier, Marianne**
Rue du Panier Vert, 35
B-1400 Nivelles(BE)
Inventeur: **Dujardin, François**
Rue Léon Mignon, 22
B-1030 Bruxelles(BE)

⑳

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

㉑

Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'acide sulfosalicylique et au moins un composé abiétique.

EP 0 274 776 A1

Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

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

Le polissage chimique des surfaces métalliques constitue une technique bien connue (Polissage électrolytique et chimique des métaux - W.J. Mc G. TEGART - Dunod - 1960 - p. 122 et suivantes); elle consiste à traiter les surfaces métalliques à polir avec des bains oxydants. Pour le polissage chimique des aciers inoxydables austénitiques, on utilise généralement des bains comprenant un mélange, en solution aqueuse, d'acides chlorhydrique, phosphorique et nitrique (brevet US-A-2662814). Pour améliorer la qualité du polissage, il est habituel d'incorporer à ces bains des additifs adéquats tels que des agents tensio-actifs, des régulateurs de viscosité et des agents de brillantage. Ainsi, dans le brevet US-A-3709824, 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 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.

Ces bains de polissage connus présentent la particularité d'attaquer le métal à très grande vitesse. Un traitement de polissage d'une surface en acier inoxydable 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 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, 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. Ils ne sont pas adaptés au polissage d'instal-

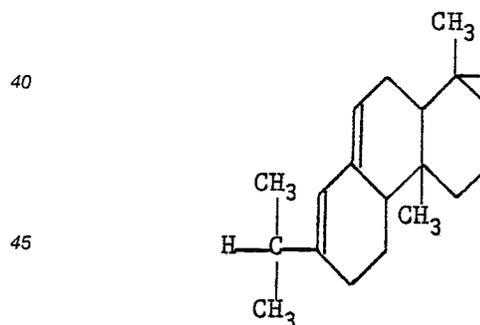
lations, dans lesquelles l'aire de la surface à polir est très élevée par rapport à l'espace disponible pour le bain, par exemple des échangeurs de chaleur à très grande surface d'échange.

5 Dans le brevet EP-B 19964 (SOLVAY & Cie), on propose des bains de polissage chimique à action très lente, qui évitent dès lors les inconvénients précités. Ces bains consistent en un mélange, en proportions adéquates, d'acides chlorhydrique, phosphorique et nitrique, d'acide sulfosalicylique, de chlorure d'alkylpyridinium et de méthylcellulose. Ils se sont révélés spécialement adaptés au polissage lent de surfaces homogènes en acier inoxydable austénitique, notamment de nuance ASTM-304L ou ASTM-316L qui sont des aciers alliés au chrome et au nickel.

10 On a maintenant trouvé d'autres compositions de bains pour le polissage chimique lent de surfaces en acier inoxydable, notamment de nuance austénitique, qui permettent non seulement d'obtenir un poli supérieur, mais aussi de polir simultanément des surfaces en aciers de nuances différentes, comme cela peut par exemple se présenter dans des assemblages rivetés, soudés ou boulonnés, sans risquer une corrosion galvanique.

L'invention concerne dès lors des bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique, et de l'acide sulfosalicylique; selon l'invention, les bains comprennent, dans la solution aqueuse, au moins un composé abiétique soluble.

15 Dans les bains selon l'invention, le composé abiétique est un composé chimique comprenant un radical abiétyle de formule générale :

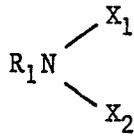


50 ou un radical hydroabiétyle ou déhydroabiétyle.

Conformément à l'invention, le composé abiétique doit être soluble dans la solution aqueuse.

Des composés abiétiques utilisables dans les bains selon l'invention sont les abiétamines.

Des abiétamines spécialement recommandées pour les bains selon l'invention sont celles de formule générale :



dans laquelle :

- R₁ désigne un radical abiétyle, hydroabiétyle ou déhydroabiétyle défini ci-dessus,
- X₁ désigne un radical comprenant au moins un groupe carbonyle, et
- X₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical comprenant au moins un groupe carbonyle.

Des exemples de telles abiétamines, qui conviennent bien dans les bains selon l'invention, sont celles dans lesquelles l'un au moins des radicaux X₁ et X₂ est un radical de formule générale :



dans laquelle R₂ désigne un reste alkyle linéaire ou cyclique, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, comprenant au moins un groupe carbonyle. Parmi ces composés, on préfère ceux dans lesquels le groupe -CH₂-est relié à un groupe carbonyle du reste R₂ par un atome de carbone portant au moins un atome d'hydrogène. De telles abiétamines substituées et le moyen de les obtenir sont décrits dans le brevet GB-A-734665. Des exemples d'abiétamines de ce type, utilisables dans les bains selon l'invention, sont celles dans lesquelles le reste alkyle R₂ est sélectionné parmi les restes acétonyle, 2-céto butyle, 4-méthyl 2-céto pentényle-3, 4-hydroxy 4-méthyl 2-céto pentyle, 2-céto cyclopentyle, 4-hydroxy 2-céto pentényle-3, 2-céto cyclohexyle, 2,5-dicéto hexyle et 2-phényl 2-céto éthyle.

Dans les bains de polissage chimique selon l'invention, les teneurs respectives en acides chlorhydrique, phosphorique et nitrique, en acide sulfosalicylique et en composé abiétique 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 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 chlorhydrique, entre 0,01 et 1 mole d'acide phosphorique, entre 0,005 et 0,5 mole d'acide nitrique, entre 0,05 et 20 g d'acide sulfosalicylique et entre 0,001 et 3 g du composé abiétique. Des bains spécialement avantageux sont ceux dans lesquels la molarité globale du mélange d'acides chlorhydrique, phosphorique

et nitrique est comprise entre 1 et 7, de préférence 1,8 et 6, la teneur en acide sulfosalicylique, exprimée en g/l de la solution aqueuse, étant comprise entre 0,05 et 1,5 fois la normalité globale du mélange d'acides chlorhydrique, phosphorique et nitrique.

Dans une forme de réalisation particulière des bains selon l'invention, ceux-ci comprennent en outre un alcool, un éther ou un éther-alcool dissous dans la solution aqueuse. La quantité optimum de ce composé additionnel dans la solution aqueuse du bain dépend de divers paramètres, notamment dudit composé additionnel, du composé abiétique sélectionné et des teneurs des constituants du bain. En pratique, des teneurs en ce composé additionnel comprises entre 0,001 et 10 g par litre de solution aqueuse conviennent bien.

Toutes autres choses restant égales, les bains selon cette forme de réalisation de l'invention permettent de réaliser des polissages de meilleure qualité, caractérisés notamment par une brillance plus élevée.

Les bains de polissage selon l'invention peuvent éventuellement contenir des additifs habituellement présents dans les bains connus pour le polissage chimique des métaux, par exemple des agents tensio-actifs et des régulateurs de viscosité.

Des bains conformes à l'invention qui sont spécialement adaptés au polissage lent de surfaces en aciers inoxydables austénitiques comprennent, par litre de solution aqueuse du bain :

- entre 2 et 5 moles d'acide chlorhydrique,
- entre 0,02 et 0,5 mole d'acide phosphorique,
- entre 0,01 et 0,2 mole d'acide nitrique,
- entre 0,1 et 10 g d'acide sulfosalicylique,
- entre 0,010 et 2,5 g du composé abiétique,
- entre 0,002 et 5 g d'alcool, d'éther ou d'éther-alcool,
- entre 0,005 et 6 g d'agent tensio-actif.

Un grand 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 grandes dimensions ou de surfaces difficilement accessibles. Ils sont spécialement bien adaptés au polissage de surfaces métalliques dont l'aire est très grande, comparée à l'espace disponible pour le bain. A titre d'exemple, ils trouvent une application intéressante pour le polissage de surfaces métalliques dont l'aire (exprimée en m²) est comprise entre 1 et 10 fois le volume (exprimé en m³) du bain de polissage qui est à son contact.

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, entre 6 et 30 % de nickel et entre 0 et 6 % de molybdène, tels que les aciers 18/8 et 18/10/2,5, par exemple.

Les bains selon l'invention trouvent par ailleurs une application intéressante dans le polissage d'assemblages en aciers de nuances différentes, notamment des assemblages soudés, sans provoquer de corrosions galvaniques locales de l'assemblage. A titre d'exemple, ils permettent le polissage d'assemblages soudés combinant des éléments en aciers alliés au chrome et au nickel de nuance 18/8 (ASTM-304 et 304L) avec des éléments en aciers alliés au chrome, au nickel et au molybdène de nuance 18/10/2,5 (ASTM-316 et 316L).

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

Dans le procédé selon l'invention, le bain de polissage peut être mis en oeuvre à toutes températures et pressions pour lesquelles on ne risque pas de dégrader ses constituants. Il s'est toutefois révélé avantageux d'utiliser le bain à la pression atmosphérique, à une température supérieure à 25°C et inférieure à 100°C, les températures comprises entre 50 et 80°C étant préférées.

La mise en contact de la surface métallique avec le bain peut être réalisée de toute manière adéquate, par exemple par immersion.

Dans le procédé selon l'invention, le temps de contact de la surface à polir avec le bain doit être suffisant pour réaliser un 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 initiale 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.

Dans une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention, après avoir mis la surface métallique en contact avec le bain, on ajoute un complément d'acide nitrique au bain pour le régénérer. L'addition du complément d'acide nitrique peut être opérée de manière continue ou à intervalles. Elle est réglée pour maintenir la teneur en acide nitrique dans le bain en permanence dans une gamme de valeurs compatibles avec un polissage optimum de la surface métallique.

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

Exemple 1

Une plaque de 21,50 cm² d'aire, en acier inoxydable de nuance ASTM-304L (acier allié au chrome (18,0 à 20,0 %) et au nickel (8,0 à 12,0 %)) a été immergée dans 500 cm³ d'un bain à 55°C, contenant, par litre :

- 3 moles d'acide chlorhydrique,
- 0,15 mole d'acide phosphorique,
- 0,01 mole d'acide nitrique,
- 0,5 g d'acide sulfosalicylique,
- 1 g du produit "RODINE 213" (Amchem Products Inc.) (mélange d'abiétamines substituées, d'isopropanol et d'agents tensio-actifs).

La plaque présentait initialement une rugosité moyenne arithmétique $R_a = 0,27$ micron.

A l'issue de 13 heures de traitement (le bain étant maintenu en permanence sous agitation), on a mesuré une profondeur moyenne d'attaque du métal par le bain égale à 20 microns. A ce moment, la plaque a été extraite du bain, lavée à l'eau et séchée. Elle présentait un aspect lisse et brillant. On a mesuré sa brillance (Norme ASTM E430) et sa rugosité moyenne arithmétique (R_a) :

- brillance : 22 %
- R_a : 0,13 micron.

Exemple 2

On a répété l'essai décrit à l'exemple 1, dans les conditions suivantes :

Plaque en acier inoxydable de nuance ASTM-316L (acier allié au chrome (16,0 à 18,0 %) et au nickel (10,0 à 14,0 %) et au molybdène (2,0 à 3,0 %)).

Superficie de la plaque : 50 cm².

Composition du bain de polissage (quantités ramenées à 1 l du bain) :

- 2,7 moles d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,02 mole d'acide nitrique,
- 1 g d'acide sulfosalicylique,
- 1 g du produit "RODINE 213",
- 2 g du produit "TRITON N101" (Rohm & Haas Co.) (mélange de surfactants à base d'alkylaryl polyéther alcools).

Température du bain : 65°C.

Volume du bain : 1250 cm³.

Durée du traitement : 6 heures.

La plaque présentait une rugosité initiale $R_a = 0,28$ micron.

A l'issue du traitement, on a mesuré :

- une profondeur d'attaque : 22 microns,
- une brillance de 35 %,
- une rugosité $R_a = 0,09$ micron.

Exemple 3

On a répété l'essai décrit à l'exemple 1, dans les conditions suivantes :

Plaque en acier inoxydable martensitique de nuance ASTM-430 (acier allié au chrome (16,0 à 18,0 %), dont les teneurs en nickel et en carbone n'excèdent pas 0,75 % et 0,12 % respectivement).

Superficie de la plaque : 22,50 cm².

Composition du bain de polissage (quantités ramenées à 1 l de bain) :

- 2,7 moles d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,02 mole d'acide nitrique,
- 3 g d'acide sulfosalicylique,
- 1 g du produit "RODINE 213" (défini à l'exemple 1),
- 2 g du produit "TRITON N101" (défini à l'exemple 2).

Température du bain : 65°C.

Volume du bain : 500 cm³.

Durée du traitement : 10 heures.

La plaque présentait une rugosité initiale $R_a = 0,70$ micron.

A l'issue du traitement, on a mesuré :

- une profondeur d'attaque : 25 microns,
- une brillance de 12 %
- une rugosité $R_a = 0,22$ micron.

Exemple 4

On a répété l'essai décrit à l'exemple 1, dans les conditions suivantes :

Assemblage de deux plaques rectangulaires en acier inoxydable, soudées le long d'une arête commune :

- une plaque de 30 cm² d'aire, en acier de nuance ASTM-304L,
- une plaque de 30 cm² d'aire, en acier de nuance ASTM-316L.

Composition du bain de polissage (quantités ramenées à 1 l de bain) :

- 4 moles d'acide chlorhydrique,
- 0,1 mole d'acide phosphorique,
- 0,02 mole d'acide nitrique,
- 1 g d'acide sulfosalicylique,
- 1 g du produit "RODINE 213",
- 1,3 cm³ d'un mélange d'isopropanol et de n-propanol.

Température du bain : 65°C.

Volume du bain : 1000 cm³.

Durée du traitement : 10 heures.

Les plaques de l'assemblage présentaient les rugosités initiales suivantes :

- plaque ASTM-304L : $R_a = 0,29$ micron,
- plaque ASTM-316L : $R_a = 0,28$ micron.

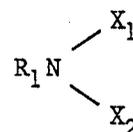
L'assemblage, recueilli à l'issue du traitement, présentait un aspect lisse et brillant, sans trace de corrosion. On a mesuré, pour chaque plaque, la profondeur d'attaque, la brillance et la rugosité :

- plaque ASTM-304L : . profondeur d'attaque : 27 microns,
. brillance : 21 %, . rugosité $R_a = 0,13$ micron,
- plaque ASTM-316L : . profondeur d'attaque : 22 microns,
. brillance : 22 %, . rugosité $R_a = 0,11$ micron.

Revendications

1 - Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique, et de l'acide sulfosalicylique, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, au moins un composé abiétique soluble.

2 - Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé abiétique est une abiétamine substituée de formule générale :



dans laquelle :

- R_1 désigne un radical abiétyle, hydroabiétyle ou déhydroabiétyle,
- X_1 désigne un radical comprenant au moins un groupe carbonyle, et
- X_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical comprenant au moins un groupe carbonyle.

3 - Bains selon la revendication 2, caractérisés en ce que l'un au moins des radicaux X_1 et X_2 est un radical de formule générale :



où R_2 désigne un reste alkyle linéaire ou cyclique, substitué ou non substitué, saturé ou insaturé, comprenant au moins un groupe carbonyle.

4 - Bains selon la revendication 3, caractérisés en ce que, dans le radical de formule générale :



le groupe $-\text{CH}_2-$ est relié à un groupe carbonyle du reste R_2 par un atome de carbone portant au moins un atome d'hydrogène.

5 - Bains selon la revendication 4, caractérisés en ce que le reste alkyle R₂ est sélectionné parmi les restes acétonyle, 2-céto butyle, 4-méthyl 2-céto pentényle-3, 4-hydroxy 4-méthyl 2-céto pentyle, 2-céto cyclopentyle, 4-hydroxy 2-céto pentényle-3, 2-céto cyclohexyle, 2,5-dicéto hexyle et 2-phényl 2-céto éthyle. 5

6 - Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils comprennent en outre un alcool, un éther ou un éther-alcool dissous dans la solution aqueuse. 10

7 - Bains selon la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent, par litre de solution aqueuse,

- entre 2 et 5 moles d'acide chlorhydrique, 15

- entre 0,02 et 0,5 mole d'acide phosphorique,

- entre 0,01 et 0,5 mole d'acide nitrique,

- entre 0,1 et 10 g d'acide sulfosalicylique,

- entre 0,1 et 2,5 g du composé abiétique,

- entre 0,002 et 5 g d'alcool, d'éther ou d'éther-alcool, et 20

- entre 0,005 et 6 g d'un agent tensio-actif.

8 - Procédé pour le polissage d'une surface en acier inoxydable, 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 7. 25

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on met le bain en oeuvre à une température comprise entre 40 et 80°C. 30

10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'après avoir mis la surface en acier en contact avec le bain, on ajoute à celui-ci un complément d'acide nitrique. 35

40

45

50

55

6



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)
D,Y	EP-A-0 019 964 (SOLVAY & CIE) * Revendication 1; page 2, lignes 24-33; page 4, exemple 1 *	1-5,7-9	C 23 F 3/06
D,Y	GB-A- 734 665 (AMERICAN CHEMICAL PAINT) * Revendications 1,11,12; page 1, lignes 43-50 *	1-5,7-9	
A	US-A-2 564 753 (R.F.B. COX) * Revendications 1,11 *	6	
A	WERKSTOFFE UND KORROSION, vol. 35, no. 3, mars 1984, pages 99-106, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, DE; G. SCHMITT et al.: "Säureinhibitoren. II. Einfluss von quartären Ammoniumsalzen auf die Wasserstoffaufnahme von unlegiertem Stahl in H ₂ S-freier und H ₂ S-gesättigter Salzsäure" * Page 101, paragraphe 3 "Resultate mit kommerziellen Inhibitoren" *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 23 G 1/00 C 23 F 3/00 C 23 F 1/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-03-1988	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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 & : membre de la même famille, document correspondant	
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			