



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48129

(13) C2

(51) 6 C23F3/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ВАННА ТА СПОСІБ ХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ З НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

1

(21) 96093741  
(22) 13 03 1995  
(24) 15 08 2002  
(86) PCT/EP95/00942, 13 03 1995  
(31) 94/03732  
(32) 28 03 1994  
(33) FR  
(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р  
(72) Франк Крістіан, BE, Оренс Жан-Марі, BE  
(73) СОЛВЕЙ С А, BE  
(56) US 3709824 A, 09 01 1973  
JP 52-72989 A, 21 03 1983  
EP 0206386 A, 27 05 1986

(57) 1 Ванна для химической полировки поверхностей из нержавеющей стали, свободная от фосфорной кислоты и содержащая в водном растворе смесь соляной и азотной кислот, оксибензойную кислоту, при необходимости, замещенную, и катионное поверхностно-активное вещество, отличающаяся тем, что содержит в водном растворе комплексные ионы гексацианоферрата

2 Ванна по п 1, отличающаяся тем, что оксибензойную кислоту выбирают из салициловой или 5-сульфосалициловой кислот

3 Ванна по пп 1 или 2, отличающаяся тем, что поверхностно-активное вещество содержит соль четвертичного аммония, содержащую, по крайней мере, один алкил-радикал, по крайней мере, с 8 атомами углерода

4 Ванна по п 3, отличающаяся тем, что соль четвертичного аммония выбирают из галогенидов

2

5 Ванна по п 4, отличающаяся тем, что солью четвертичного аммония является алкилпиридин-хлорид

6 Ванна по одному из пп 1-5, отличающаяся тем, что комплексные ионы гексацианоферрата присутствуют в растворе в виде гексацианоферрата калия

7 Ванна по одному из пп 1-6, отличающаяся тем, что концентрация комплексных ионов гексацианоферрата составляет от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-3}$  молей/л раствора

8 Ванна по одному из пп 1-7, отличающаяся тем, что водный раствор содержит в расчете на 1 литр 2-5 молей соляной кислоты,

0,005-0,03 молей азотной кислоты,

1-7000 мг оксибензойной кислоты,

1-100 мг катионного поверхностно-активного вещества и

$1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-3}$  молей комплексных ионов гексацианоферрата

9 Ванна по одному из пп 1-8, отличающаяся тем, что содержит в водном растворе присадку, способную разрушать азотистую кислоту

10 Способ полировки поверхности из нержавеющей стали, включающий приведение поверхности в соприкосновение с химической полировальной ванной, отличающийся тем, что используют ванну, приготовленную по одному из пп 1-9 при температуре 35-70°C в течение 2-12 часов

Настоящее изобретение относится к композиции ванны для химической полировки поверхностей из нержавеющей стали

Химическая полировка металлических поверхностей является хорошо известной технологией (Электролитическая и химическая полировка металлов WJ Mc G TEGART-DUNOD-1960-стр 122 и далее), она состоит в обработке металлических поверхностей путем полирования в окислительных ваннах. Для химического полирования нержавеющей сталей используют, главным образом, ванны, содержащие смесь, в водном

растворе, соляной, фосфорной и азотной кислот. Для повышения качества полировки в эти ванны обычно вводят адекватные присадки, например, поверхностно-активные вещества, регуляторы вязкости и глянецатели. Так, в патенте US-A-3709824 описана композиция ванны для химического полирования поверхностей из нержавеющей стали, содержащая в водном растворе смесь соляной, азотной и фосфорной кислот, поверхностно-активное вещество и сульфосалициловую кислоту в качестве глянецателя.

Кроме хорошо известных проблем, возникаю-

(13) C2

(11) 48129

(19) UA

щих при использовании фосфатов, при деструкции использованных ванн классическим физико-химическим способом, осаждение фосфорной кислоты (в виде фосфатов кальция) приводит к образованию значительного объема отходов. Эти отходы токсичны и удаление их достаточно дорогостоящее. В японской заявке на патент JP-A-52/72989 предлагается разрешить проблему полирования, используя полировальные ванны без фосфорной кислоты, содержащие в водном растворе соляную, азотную кислоты, по крайней мере, одно производное, выбранное из сульфосалициловой, салициловой кислот и тиомочевина, и одно катионное поверхностно-активное вещество. Однако, недостатком таких ванн, не содержащих фосфорную кислоту, является неэффективность при температурах выше 80°C в смысле высокой скорости полирования, они не позволяют осуществлять медленное и эффективное полирование поверхностей из нержавеющей стали.

Целью настоящего изобретения является получение полировочных ванн, не содержащих фосфорной кислоты, для осуществления медленного и эффективного химического полирования поверхностей из нержавеющей стали.

Соответственно, изобретение касается ванн для химического полирования поверхностей из нержавеющей стали, без фосфорной кислоты, содержащих в водном растворе смесь соляной и азотной кислот, оксибензойную кислоту, при необходимости, замещенную и катионное поверхностно-активное вещество, характеризующихся тем, что они содержат в водном растворе комплексные ионы гексацианоферрата.

В ваннах по изобретению, оксибензойная кислота играет роль вещества для придания блеска. Оксибензойная кислота может быть незамещенной, например, салициловая кислота, или замещенной, например, 5-сульфосалициловая или аминосалициловая кислота. Предпочтительны салициловая и 5-сульфосалициловая кислоты.

В ваннах по изобретению катионное поверхностно-активное вещество - содержит, предпочтительно, соль четвертичного аммония. Соль четвертичного аммония, предпочтительно, выбирают из солей, содержащих, по крайней мере, один алкил-радикал с длинной цепью, линейной или разветвленной. При необходимости, выбирают соль четвертичного аммония из солей, алкильной группы с длинной цепью, содержащей, по крайней мере, 8 атомов углерода, предпочтительно, по крайней мере, 10 атомов углерода, например, лаурил, цетил и стеарил. Кроме вышеописанного алкил-радикала с длинной цепью, может присутствовать, по крайней мере, еще один алкил-радикал, линейный или разветвленный, или бензил-радикал, замещенный или незамещенный. Например, соли цетилдиметилбензиламмония, дистеарилдиметиламмония, лаурилдиметилбензиламмония и аурилтриметиламмония. Особенно рекомендуются соли четвертичного аммония, принадлежащие классу водорастворимых солей алкилпиридина, в частности, цетилпиридина и лаурилпиридина. Соли четвертичного аммония, содержащие вышеописанный алкил-радикал с длинной цепью, предпочтительно, выбирают из

галогенидов, в частности, из хлоридов. Предпочтительны хлориды алкилпиридина, в частности, лаурилпиридинхлорид. Используемые в ваннах по изобретению соли четвертичного аммония выбирают из продуктов марки DENYQUART® (HENKEL).

В ваннах по изобретению, комплексные ионы феррацианиды, являются комплексными цианидами общей формулы  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , называемыми также гексацианоферраты (III). Они могут входить в водный раствор в виде любых растворенных соединений, таких как, например, гексацианожелезная кислота (III), гексацианоферрат аммония и гексацианоферраты щелочных и щелочно-земельных металлов. Предпочтительными соединениями являются гексацианоферраты щелочных металлов, особенно, гексацианоферрат калия.

В химических полировальных ваннах по изобретению, содержание соляной, азотной и оксибензойной кислот, катионного поверхностно-активного вещества и комплексных ионов гексацианоферратов, соответственно, выбирают в зависимости от марки полируемой нержавеющей стали, а также от условий полировки, в частности, от профиля полируемой стальной детали, от ее объема, от объема ванны, ее температуры и от перемешивания, которое осуществляют при необходимости. Они должны определяться для каждого отдельного случая опытным путем в лабораторных условиях.

В соответствующих ваннах по изобретению, содержание соляной кислоты в водном растворе, по крайней мере, равно 1, предпочтительно 2 моля на литр, и обычно не превышает 6, предпочтительно 5 молей на литр. Содержание азотной кислоты, по крайней мере, равно 0,001, предпочтительно 0,005 моля на литр водного раствора и обычно не превышает 0,3, предпочтительно 0,03 моля на литр водного раствора. Содержание оксибензойной кислоты, по крайней мере, равно 0,1, предпочтительно 1 мг/л водного раствора, и обычно не превышает 15000, предпочтительно 7000 мг/л водного раствора. Содержание катионного поверхностно-активного вещества, по крайней мере, равно 0,1, предпочтительно 1 мг/л водного раствора, и обычно не превышает 1000, предпочтительно 100 мг/л водного раствора.

В химических полировальных ваннах по изобретению, содержание комплексных ионов гексацианоферрата, по крайней мере, равно  $1 \times 10^{-7}$  молей на литр водного раствора и, предпочтительно, содержание комплексных ионов гексацианоферрата, по крайней мере, равно  $1 \times 10^{-5}$  молей на литр. Особенно предпочтительно содержание, по крайней мере, равно  $3 \times 10^{-5}$  молей на литр. Содержание комплексных ионов гексацианоферрата не превышает, предпочтительно 1 моль/л и, предпочтительно, содержание комплексных ионов гексацианоферрата не превышает  $1 \times 10^{-3}$  молей/л. Особенно предпочтительно содержание, не превышающее  $3 \times 10^{-4}$  молей/л.

Соответствующие ванны по изобретению, обеспечивающие химическую полировку поверхностей из нержавеющей стали, в сплаве с хромом и никелем, в течение 1 - 24 часов и при температуре от 20 до 80°C, имеют следующий состав в

расчете на литр водного раствора

- 2 - 5молей соляной кислоты,
- 0,005 - 0,03молей азотной кислоты,
- 1 - 7000мг оксибензойной кислоты,
- 1 - 100мг катионного поверхностно-активного вещества и
- $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-3}$ молей комплексных ионов гексациано феррата

В соответствии со способом получения полировальных ванн по изобретению, они содержат, в водном растворе, присадку, способную разлагать азотистую кислоту. Функцией этой присадки является разложение, по крайней мере, части азотистой кислоты, которая образуется во время полировки стальных поверхностей, как следствие окисления свободных ионов железа в ванне во время полировки. Присадку, способную разлагать азотистую кислоту, выбирают, предпочтительно, из мочевины и ее производных, таких как тиомочевина и симм-диактилмочевина. Оптимальное содержание присадки, способной разлагать азотистую кислоту, от 0,01 до 5г/л водного раствора. Ванны, соответствующие этому способу получения по изобретению, специально предназначены для полировки, где соотношение контактирующей поверхности и объема ванны выше  $10\text{м}^{-1}$ .

Ванны по изобретению могут также содержать, при необходимости, присадки, входящие обычно в ванны для химической полировки металлов, например, поверхностно-активные вещества, отличные от описанного выше катионного, спирты и регуляторы вязкости.

Ванны по изобретению могут, кроме того, содержать другие неорганические кислоты, обычно присутствующие в химических полировальных ваннах, например, серная кислота. В то же время, в них отсутствует фосфорная кислота и ионы фосфата.

Ванны по изобретению предназначены для химической полировки поверхностей из нержавеющей стали. Они разработаны для полировки аустенитных сталей, содержащих от 16 до 26вес % хрома и от 6 до 22вес никеля, например стали марки 18/8 и 18/10. Ванны по изобретению специально предназначены для полировки аустенитных сталей, содержащих молибден. Обычные аустенитные стали, с молибденом или без, - AISI-304, 304L, 316, 316L, 904 и 904L. Особенностью ванн по изобретению является возможность осуществления полировки таких сталей при низких скоростях. Они могут использоваться при любых температурах, ниже температуры кипения ванны. Кроме того, их отличительной особенностью является высокая эффективность при температурах ниже  $80^\circ\text{C}$ , особенно при температуре ниже или равной  $70^\circ\text{C}$ , при нормальном атмосферном давлении, что облегчает их использование и упрощает санитарно-гигиенические меры в полировочных цехах.

Ванны по изобретению позволяют также осуществлять полировку при низких скоростях, что делает их пригодными для полировки крупных промышленных приборов (изделий).

Дополнительным преимуществом ванн по изобретению является возможность осуществления высококачественной полировки сварных со-

единений, в соответствии с установленными нормами.

Таким образом, изобретение касается также и способа полировки поверхности из нержавеющей стали, в соответствии с которым, поверхность вводят в соприкосновение с химической полировальной ванной по изобретению.

В соответствии со способом по изобретению, контакт металлической поверхности с ванной может быть осуществлен любым адекватным способом, например, погружением. Продолжительность контактирования полируемой поверхности с ванной должна быть достаточной для осуществления ее эффективной полировки. Однако, она не должна превышать критического значения, выше которого ванна теряет свои полирующие свойства. Оптимальное время контактирования зависит от многих параметров, например, марка стали, конфигурация и изначальная шероховатость полируемой поверхности, состав ванны, температура, перемешивание ванны при контакте с поверхностью, соотношение площади поверхности и объема ванны, это время должно определяться для каждого конкретного случая опытным путем в лабораторных условиях. Продолжительность соприкосновения полируемой поверхности с ванной составляет, по крайней мере, 1 час, предпочтительно, по крайней мере, 2 часа. Как правило, продолжительность контактирования не превышает 24 часов, предпочтительно, 12 часов.

По способу изобретения, температура ванны, обычно, ниже температуры ее кипения. Предпочтительна температура ниже  $80^\circ\text{C}$ . Хорошие результаты получены при температуре ниже или равной  $70^\circ\text{C}$ . Обычно, используется температура ванны, по крайней мере, равная комнатной. Предпочтительна температура, по крайней мере,  $35^\circ\text{C}$ .

По предпочтительному варианту осуществления способа изобретения, используют ванну при нормальном атмосферном давлении, при температуре  $35$ - $70^\circ\text{C}$ , полируемую поверхность удерживают в соприкосновении с ванной в течение 2-12часов.

Преимущества настоящего изобретения хорошо видны из приведенных ниже примеров.

В каждом примере, описанном ниже, пластину из нержавеющей стали погружают в полировальную ванну при постоянной температуре и умеренном помешивании. По истечении определенного периода, пластину вынимают из ванны, промывают умягченной водой и высушивают. Определяют следующие параметры:

среднюю арифметическую шероховатости  $R_a$ , которая является средним отклонением от средней поверхности пластины [Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Mackael B. BEVER, Vo 6, 1986, Pergamon Press, pages 4806 a 4808]

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$$

измерения осуществляются с помощью щупа с диаметром острия 10мкм

соответствуют значению cut-off 0,25м,

блеск (глянец) поверхности под углом падения 20 градусов (по стандарту ASTM D523)

Пример 1

Пластина из нержавеющей стали марки AISI 316 погружают в полировальную ванну по изобретению, содержащую в расчете на литр

- 2,7 молей соляной кислоты
- 0,01 моля азотной кислоты
- 10 мг салициловой кислоты
- 2 мг препарата DENYQUART®C, содержащий

в качестве основного ингредиента лаурилпиридинхлорид

- 40 мг  $K_3Fe(CN)_6$  Условия эксперимента

- объем ванны - 725 см<sup>3</sup>
- площадь полируемой пластины - 43 см<sup>2</sup>
- температура ванны - 50°C
- время погружения - 5ч 30 мин

Получены следующие результаты

средняя арифметическая шероховатости ( $R_a$ )

- до полирования - 0,28 мкм
- после полирования - 0,13 мкм
- блеск - 25%

Пример 2 (по изобретению)

Пластина из нержавеющей стали марки AISI 904L погружают в полировальную ванну по изобретению, содержащую в расчете на литр

- 4 молей соляной кислоты
- 0,01 моля азотной кислоты
- 5 г 5-сульфосалициловой кислоты
- 10 мг препарата DENYQUART®C, содержащий

в качестве основного ингредиента лаурилпиридинхлорид

- 20 мг  $K_3Fe(CN)_6$  Условия эксперимента

- объем ванны - 1000 см<sup>3</sup>
- площадь полируемой пластины - 65 см<sup>2</sup>
- температура ванны - 65°C
- время погружения - 5ч

Получены следующие

результаты средняя арифметическая шероховатости ( $R_a$ )

- до полирования - 0,17 мкм
- после полирования - 0,11 мкм
- блеск - 15%

Пример 3 (не соответствует изобретению)

Пластина из нержавеющей стали марки AISI 316 погружают в полировальную ванну по изобретению, содержащую в расчете на литр

- 2,7 молей соляной кислоты
- 0,01 моля азотной кислоты
- 10 мг салициловой кислоты
- 2 мг препарата DENYQUART®C, содержащий

в качестве основного ингредиента лаурилпиридинхлорид Таким образом, используемая ванна

отличается от ванны примера 1 отсутствием лаурилпиридинхлорида Условия эксперимента

- объем ванны - 725 см<sup>3</sup>
- площадь полируемой пластины - 43 см<sup>2</sup>
- температура ванны - 50°C
- время погружения - 6ч

Получены следующие результаты

средняя арифметическая шероховатости ( $R_a$ )

- до полирования - 0,27 мкм
- после полирования - 0,31 мкм
- блеск - 2%

Сравнение результатов примера 1 (соответствующего изобретению) и результатов примера 3 (несоответствующего изобретению) показывает преимущества, которые дает изобретение, с точки зрения степени шероховатости и блеска в результате полировки

Пример 4 (по изобретению)

Три пластины из нержавеющей стали различных марок AISI 305L, AISI 316L, AISI 316Ti погружают вместе в полировальную ванну по изобретению, содержащую в расчете на литр

- 2,3 молей соляной кислоты
- 0,01 моля азотной кислоты
- 3 г 5-сульфосалициловой кислоты
- 0,1 г препарата DENYQUART®C, содержащий

в качестве основного ингредиента хлорид лаурилдиметилбензиламмония

- 100 мг  $K_3Fe(CN)_6$

Условия эксперимента

- объем ванны - 1050 см<sup>3</sup>
- площадь каждой полируемой пластины - 63 см<sup>2</sup>

- температура ванны - 50°C

- время погружения - 4ч 30 мин

Получены следующие результаты

средняя арифметическая шероховатости ( $R_a$ )

- до полирования - 0,31 мкм, 0,35 мкм, 0,27 мкм, соответственно
- после полирования - 0,17 мкм, 0,15 мкм, 0,17 мкм, соответственно
- блеск - 9%, 15%, 22%, соответственно

Сталь	Средняя арифметическая шероховатость ( $R_a$ )		Блеск
	до полирования	после полирования	
AISI 304L	0,31 мкм	0,17 мкм	9%
AISI 316L	0,35 мкм	0,15 мкм	15%
AISI 316Ti	0,27 мкм	0,17 мкм	22%

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71