



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО(19) **UA** (11) **26687** (13) **C1**
(51) **6 C 23 F 3/00 // C 23 F 3/06**ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) РОЗЧИН ТА СПОСІБ ХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ ІЗ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

1

(21) 93004509
(22) 18.02.91
(24) 12.11.99
(31) 9000210
(32) 23.02.90
(33) BE
(86) PCT/BE91/00010 (18.02.91)
(46) 12.11.99. Бюл. № 7
(56) 1. Патент US №2662814, М.кл. C 23 F 3/00, 1949.
2. Патент US № 3709824, C 23 G 1/02, 1973 (прототип).
(72) Дюжарден Франсуа (BE), Рейньє Маріанн (BE), Бартелемі Наталі (BE)
(73) Солвей (BE)
(57) 1. Раствор химического полирования поверхностей из нержавеющей стали, содержащий соляную, азотную, фосфорную и оксибензойную кислоты, а также соль четвертичного аммония, отличающийся тем, что он дополнительно содержит хлорную кислоту или ее водорастворимую соль при следующем соотношении компонентов:

Соляная кислота	0,5 - 5 мол
Азотная кислота	0,005 - 1 мол
Фосфорная кислота	0,005 - 1 мол
Оксибензойная кислота	0,001 - 5 г
Соль четвертичного аммония	0,005 - 1 г
Хлорная кислота или ее водорастворимая соль	0,0005 - 0,5 мол
Вода	До 1 л

2. Раствор по п.1, отличающийся тем, что он содержит соль четвертич-

2

ного аммония, имеющую радикал алкила с длинной цепью, включающей не менее 12 атомов углерода.

3. Раствор по п. 1, отличающийся тем, что он содержит в качестве соли четвертичного аммония галогенид четвертичного аммония.

4. Раствор по п. 3, отличающийся тем, что он содержит в качестве галогенида четвертичного аммония хлористый алкилпиридиний.

5. Раствор по п. 2, отличающийся тем, что соль четвертичного аммония помимо радикала алкила с длинной цепью содержит, по меньшей мере, другой радикал алкила и/или радикал бензила.

6. Раствор по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что он дополнительно содержит растворимое в воде абиетиновое соединение.

7. Способ химического полирования поверхностей из нержавеющей стали, включающий обработку поверхности раствором химического полирования при повышенной температуре, отличающийся тем, что обработку ведут раствором химического полирования, содержащим на литр водного раствора от 0,5 до 5 мол соляной кислоты, от 0,005 до 1 мол азотной кислоты, от 0,005 до 1 мол фосфорной кислоты, от 0,0005 до 0,5 мол хлорной кислоты или ее водорастворимой соли, от 0,001 до 5 г оксибензойной кислоты и от 0,005 до 1 г соли четвертичного аммония при температуре от 20 до 50°C.

(19) **UA** (11) **26687** (13) **C1**

Изобретение касается раствора для химической полировки поверхностей из нержавеющей стали.

Химическая полировка металлических поверхностей представляет собой хорошо известный метод, который заключается в обработке полируемых металлических поверхностей окислительными растворами. Для химической полировки аустенитных нержавеющих сталей используют обычно растворы, содержащие в водном растворе смесь соляной кислоты, фосфорной кислоты и азотной кислоты [1]. Для улучшения качества полировки в эти растворы вводят соответствующие присадки, такие как поверхностно-активные вещества, регуляторы вязкости и агенты для придания блеска. Так, известен раствор для химического полирования поверхности нержавеющей стали, содержащий 16–80 г/л соляной кислоты, 17–85 г/л азотной кислоты, 145–580 г/л фосфорной кислоты, в качестве агента для придания блеска – замещенная оксибензойная кислота – 1–10 г/л, а в качестве соли четвертичного аммония – хлористый алкилпиридиний – 0,5–5 г/л [2].

Эти известные растворы для полировки воздействуют на металл с очень большой скоростью. Полировка поверхности из нержавеющей стали при помощи подобных растворов не может обычно превышать несколько минут из-за риска возникновения местных коррозий. Однако такая большая скорость воздействия известных растворов для полировки является недостатком, так как она делает их непригодными для определенных применений, особенно для полировки внутренней поверхности стенок резервуаров больших размеров, таких как паровые котлы, автоклавы или кристаллизаторы. Поскольку время, необходимое для заполнения и опорожнения таких резервуаров, обычно значительно выше времени оптимальной обработки химической полировкой, то становится невозможным получение равномерной полировки стенки, причем некоторые области стенки оказываются недостаточно полированы, другие – глубоко корродированы. Кроме того, большая скорость воздействия известных ванн делает трудным контроль за полировкой.

Задача изобретения – разработать растворы замедленного, но эффективного полирующего действия для поверхностей из нержавеющей стали при рабочих температурах ниже 50°C.

Эта задача решается с помощью предлагаемого раствора для химического по-

лирования поверхности нержавеющей стали, содержащего соляную, азотную, фосфорную и оксибензойную кислоту, а также соль четвертичного аммония, отличающегося тем, что он дополнительно содержит хлорную кислоту или ее водорастворимую соль при следующем соотношении компонентов:

5	Соляная кислота	0,5 – 5 мол
10	Азотная кислота	0,005 – 1 мол
	Фосфорная кислота	0,005 – 1 мол
	Оксибензойная кислота	0,001 – 5 г
15	Соль четвертичного аммония	0,005 – 1 г
	Хлорная кислота или ее водорастворимая соль	0,0005 – 0,5 мол
20	Вода	До 1 л

В ваннах по изобретению оксибензойная кислота служит агентом для придания блеска. Она может быть незамещенной, как салициловая кислота, или замещенной, как тиосалициловая кислота. Предпочитают салициловую кислоту.

Соль четвертичного аммония выбирают преимущественно среди таких солей, которые содержат по меньшей мере, радикал алкила с длинной цепью, замещенный или незамещенный, содержащий по меньшей мере четыре атома углерода. Предпочитают выбирать соли четвертичного аммония, в которых группа алкила с длинной цепью содержит, по меньшей мере, 8 атомов углерода, преимущественно по меньшей мере 12 атомов углерода, такие как, например, группы лаурила, цетила и стеарила. Особенно рекомендуемые соли четвертичного аммония принадлежат к классу, образованному растворимыми в воде солями алкилпиридиния и растворимыми в воде солями четвертичного аммония, содержащими, кроме радикала алкила с длинной цепью, определенного выше, по меньшей мере, другой замещенный или незамещенный радикал алкила и/или замещенный или незамещенный радикал бензила. Предпочитаемыми галоидными соединениями являются особенно хлориды. Примерами солей четвертичного аммония, используемыми в растворах по изобретению, являются хлорид цетилтриметиламмония, хлорид цетилдиметилбензиламмония, хлорид дистеарилдиметиламмония, хлорид лаурилдиметилбензиламмония, хлорид лаурилтриметиламмония и хлориды алкилпиридиния, в частности хлорид цетилпиридиния и хлорид лаурилпиридиния. Эти соли четвертичного

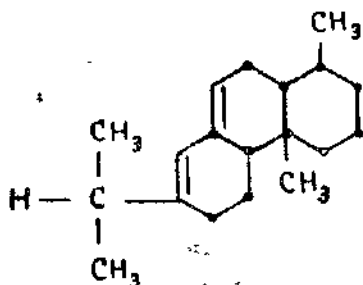
аммония относятся к рыночным продуктам DENYQUART (XENKEL).

Соответствующие количества соли четвертичного аммония, с одной стороны, и присадки, выбираемой среди хлорной кислоты и ее растворимых в воде солей, с другой стороны, делают возможной соадсорбцию на полируемой стальной поверхности, избегая превышения растворимости продукта.

Адекватные весовые количества различных компонентов ванн по изобретению зависят от марки нержавеющей стали, подвергаемой полировке, а также от условий полировки, особенно от профиля стального предмета, подвергаемого полировке, от его объема, от объема раствора, от его температуры и от перемешивания, которому его в известных случаях подвергают. Конкретные количества их определяются в каждом отдельном случае обычными опытами в лаборатории. Преимущественный состав раствора, применяемый для полировки аустенитных нержавеющей сталей, содержащих хром и никель, при температурах между 20 и 50°C, содержит на 1 литр водного раствора:

- между 1 и 3 мол соляной кислоты;
- между 0,05 и 0,5 мол азотной кислоты;
- между 0,01 и 0,5 мол фосфорной кислоты;
- между 0,001 и 0,2 мол присадки, выбираемой среди хлорной кислоты и растворимых в воде солей хлорной кислоты;
- между 0,005 и 0,3 г незамещенной оксибензойной кислоты;
- между 0,02 и 0,2 г соли четвертичного аммония.

Растворы согласно изобретению могут в известных случаях содержать присадки, присутствующие обычно в известных растворах для химической полировки металлов, например поверхностно-активные вещества, спирты и регуляторы вязкости. Они могут, в частности, содержать водорастворимое абиетиновое соединение общей формулы

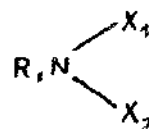


или гидроабиетин, или дегидроабиетин.

Абиетиновое соединение должно быть растворимым в водном растворе.

Абиетиновые соединения, используемые в растворах согласно изобретению, представляют абиетамины.

Абиетамины, специально рекомендуемые для ванн по изобретению, имеют общую формулу

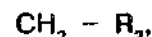


в которой R_1 обозначает радикал абиетина, гидроабиетина или дегидроабиетина, определенный выше;

X_1 - радикал, включающий, по меньшей мере, одну группу карбонила, и

X_2 - атом водорода или радикал, включающий, по меньшей мере, одну группу карбонила.

Примерами подобных абиетаминов, которые очень пригодны в растворах согласно изобретению, являются такие, в которых, по меньшей мере, один из радикалов X_1 или X_2 представляет радикал общей формулы



в которой R_2 обозначает циклический или прямой алкильный остаток, замещенный или незамещенный, насыщенный или ненасыщенный, содержащий, по меньшей мере, одну группу карбонила. Среди этих соединений предпочитают такие, в которых группа $-CH_2-$ связана с группой карбонила остатка R_2 через атом углерода, несущий, по меньшей мере, атом водорода. Подобные замещенные абиетамины и способ их получения описаны в патенте Великобритании А-734665. Примерами абиетаминов этого типа, используемых в ваннах по изобретению, являются такие, в которых остаток R_2 выбирают среди остатков ацетонила, 2-кето-бутила, 4-метил-2-кето-3-пентила, 4-гидрокси-4-метил-2-кетопентила, 2-кето-3-циклопентила, 4-гидрокси-2-кето-3-пентенила, 2-кето-циклогексила, 2,5-дикетогексила и 2-фенил-2-кето-этила.

Растворы согласно изобретению пригодны для химической полировки всех поверхностей из аустенитной нержавеющей стали. Они особенно пригодны для полировки аустенитных сталей, содержащих между 16 и 22 мас.% никеля, такие как стали марок 18/8 и 18/10, не содержащих молибден (стали А ISI-304 и 304L). Растворы согласно изобретению имеют свойство осуществлять полировку подоб-

ных сталей с медленной скоростью, требующей обычно времени контакта между 5 и 12 часами. Их можно использовать при всех температурах между 20°C и температурой кипения. Однако они имеют отличную эффективность при температурах ниже 50°C, обычно между 35 и 45°C, при нормальном атмосферном давлении, что облегчает их применение и упрощает мероприятия для обеспечения санитарии и гигиены в цехах полировки. Растворы имеют дополнительное преимущество осуществлять полировку хорошего качества в соответствии с нормами техники безопасности.

Изобретение относится также к способу полировки поверхности из нержавеющей стали, по которому поверхность приводят в контакт с раствором для химической полировки в соответствии с изобретением.

Известен способ химического полирования поверхности нержавеющей стали, включающий обработку раствором, содержащим 16–80 г/л соляной кислоты, 17–85 г/л азотной кислоты, 145–580 г/л фосфорной кислоты, оксибензойная кислота – 1–10 г/л, а в качестве соли четвертичного аммония – хлористый алкилпиридиний – 0,5–5 г/л [2].

Задача предлагаемого способа состоит в снижении температуры обработки и в улучшении качества самого покрытия.

Эта задача решается использованием раствора согласно изобретению при температуре обработки 20–50°C.

При выполнении способа согласно изобретению контактирование металлической поверхности с ванной может быть осуществлено любым подходящим методом, например погружением. Время контактирования полируемой поверхности с ванной должно быть достаточным, чтобы осуществлять эффективную полировку поверхности. Однако оно не может превышать критическую величину, выше которой ванна теряет свои полирующие свойства. Оптимальное время контакта зависит от многих параметров, таких как марка стали, конфигурация и первоначальная неровность полируемой поверхности, состав ванны, рабочая температура, возможное перемешивание ванны при контакте с поверхностью, отношение между площадью полируемой поверхности и объемом ванны; оно должно быть определено в каждом отдельном случае в результате обычной работы в лаборатории.

В предпочтительном варианте осуществления способа обработку ведут при

температуре между 35 и 45°C, при нормальном атмосферном давлении, поддерживая полируемую поверхность в контакте с ванной в течение 5–12 часов.

Преимущества изобретения обнаруживаются при ознакомлении с примерами, приведенными ниже.

В примерах, описание которых следует ниже, использовали пластинки из нержавеющей стали марки 18/10 (сталь легированная с хромом /18,8%/ и с никелем /10,0%/ и не содержащая молибдена).

В каждом примере пластинку погружали в ванну для полировки, поддерживаемую при постоянной температуре и подвергаемую умеренному перемешиванию. По окончании периода погружения пластинку вынимали из ванны, прополаскивали деминерализованной водой и сушили. Измеряли следующие параметры:

- среднюю глубину воздействия на металл, определяемую отношением

$$\Delta e = \frac{10^4}{S \cdot d} \Delta P,$$

где S обозначает площадь пластинки (в см²);

d – удельный вес металла (в г/см³);

ΔP – потерю веса (в г) пластинки во время погружения в ванну;

Δe – глубину воздействия (мкм);

- среднюю арифметическую неровность R_a , которая представляет среднее отклонение по отношению к средней поверхности пластинки (Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Michael B. Bever, том 6, 1986, Pergamon Press, стр. 4806–4808),

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

Измерения осуществляли при помощи щупа, снабженного острием диаметром 5 мкм и соответствующим величине обреза, равной 0,25 мм;

- блеск поверхности.

Пример 1 (в соответствии с изобретением).

Применяют раствор для полировки в соответствии с изобретением, содержащий на 1 литр:

- 1,5 мол соляной кислоты;
- 0,2 мол азотной кислоты;
- 0,2 мол фосфорной кислоты;
- 0,2 мол хлорной кислоты;
- 0,1 г салициловой кислоты
- 0,03 г продукта DENYQUART C, который представляет электролит, содержа-

щий хлористый лаурилпирин в качестве основного компонента (DENYQUART имеет зарегистрированный товарный знак Хенкел).

Рабочие условия следующие:

Объем ванны 1940 см³

Площадь поверхности,

подвергаемой поли-

ровке 87 см²

Температура 35°C

Время погружения 12 час 30 мин

Отмечают следующие результаты:

Средняя глубина воздействия Приблизительно 25 мкм

Средняя арифметическая неровность

- перед полировкой 0,3±0,1 мкм

- после полировки 0,12 ± 0,02 мкм

Блеск

- под углом 30° (по

нормам ASTM E340) 40%

- под углом 20° (по

нормам ASTM D523) 25%

П р и м е р 2 (в соответствии с изобретением).

Применяют раствор для полировки в соответствии с изобретением, содержащий на 1 литр:

- 1,5 мол соляной кислоты;

- 0,2 мол азотной кислоты;

- 0,2 мол фосфорной кислоты;

- 0,005 мол хлорной кислоты;

- 0,1 г салициловой кислоты;

- 0,075 г продукта DENYQUART LDB (Хенкел), который представляет электролит, содержащий хлористый лаурилдиметилбензиламмоний в качестве основного компонента.

Рабочие условия следующие:

Объем ванны 970 см³

Площадь поверхнос-

ти, подвергаемой поли-

ровке 87 см²

Температура 35°C

Время погружения 5 час 30 мин

Отмечают следующие результаты:

Средняя глубина воздействия 24 мкм

Средняя арифметическая неровность:

- перед полировкой 0,3 мкм

- после полировки 0,12 мкм

Блеск под углом 20°

(по нормам ASTM D523) 25%.

П р и м е р 3 (ссылка).

Повторяют опыт примера 2 с раствором для химической полировки не в соответствии с изобретением, не содержащим хлорной кислоты. Ванна содержит на 1 литр:

- 1,5 мол соляной кислоты;

- 0,2 мол азотной кислоты;

- 0,2 мол фосфорной кислоты;

- 0,1 г салициловой кислоты;

- 0,075 г продукта DENYQUART LDB (Хенкел), который представляет электролит, содержащий хлористый лаурилдиметилбензиламмоний в качестве основного компонента.

Рабочие условия были следующими:

Объем ванны 970 см³

Площадь поверх-

ности, подвергаемой

полировке 87 см²

Температура 35°C

Время погружения 6 час

Отмечают следующие результаты:

Средняя глубина воз-

действия 25 мкм

Средняя арифмети-

ческая неровность:

- перед полировкой 0,3 мкм

- после полировки 0,3 мкм

Блеск под углом 20°

(по нормам ASTM D523) Ниже 1%

П р и м е р 4 (ссылка). Повторяют опыт примера 2 с раствором для химической полировки, но в соответствии с изобретением не содержащим ни хлорной кислоты, ни электролита. Ванна со- держала на 1 литр:

- 1,5 мол соляной кислоты;

- 0,2 мол азотной кислоты;

- 0,2 мол фосфорной кислоты;

- 0,1 г салициловой кислоты.

Рабочие условия были следующими:

Объем ванны 1940 см³

Площадь поверхности,

подвергаемой поли-

ровке 87 см²

Температура 35°C

Время погружения 6 час 30 мин

Отмечают следующие результаты:

Средняя глубина

воздействия 25 мкм

Средняя арифметическая неровность:

- перед полировкой 0,20 мкм

- после полировки 0,25 мкм

Блеск под углом 20°

(по нормам ASTM D523) Ниже 1 %.

Упорядник	Техред М. Келемеш	Коректор А.Маковська
-----------	-------------------	----------------------

Замовлення 525	Тираж	Підписне
----------------	-------	----------

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101