

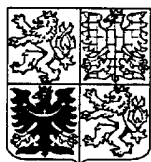
# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 285 932

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2857-96**

(22) Přihlášeno: **13. 03. 95**

(30) Právo přednosti:  
**28. 03. 94 FR 94/9403732**

(40) Zveřejněno: **16. 04. 97**  
**(Věstník č. 4/97)**

(47) Uděleno: **05. 10. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 11. 99**  
**(Věstník č. 11/99)**

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/00942**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/26428**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 F 3/06**

(73) Majitel patentu:

SOLVAY S. A., Bruxelles, BE;

(72) Původce vynálezu:

Franck Christian, Bruxelles, BE;  
Oreins Jean Marie, Haacht, BE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,  
12000;

(54) Název vynálezu:

**Lázeň a způsob pro chemické leštění  
povrchů z nerezavějící oceli**

(57) Anotace:

Lázeň pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli, neobsahující kyselinu fosforečnou a obsahující ve vodném roztoku směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné, kyselinu hydroxybenzoovou, popřípadě substituovanou, kationtové povrchově aktivní činidlo a komplexní ferikyanidové ionty. Při provádění způsobu se povrch z nerezavějící oceli uvede do styku s lázní při teplotě 35 °C až 70 °C po dobu 2 až 12 hodin.

CZ 285 932 B6

## Lázeň a způsob pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli

### Oblast techniky

5

Předmětem předkládaného vynálezu je složení lázně pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli.

10

### Dosavadní stav techniky

Chemické leštění kovových povrchů představuje dobře známou techniku (Polissage électrolytique et chimique des métaux - W. J. Mc G. TEGART - Dunod - 1960 - str. 122 a následující); spočívá v ošetření kovových povrchů, určených k leštění, oxidačními lázněmi. Pro chemické leštění nerezavějících ocelí se obecně používají lázně, obsahující vodný roztok směsi kyselin chlorovodíkové, fosforečné a dusičné. Pro zlepšení kvality leštění je obvyklé přidávat do těchto lázní odpovídající aditiva, jako jsou například povrchové aktivní činidla, činidla působící na viskozitu, a brilanční činidla. Kupříkladu ve vynálezu US-A-3709824 je popsáno složení lázně pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli, obsahující vodný roztok kyseliny chlorovodíkové, kyseliny dusičné a kyseliny fosforečné, povrchově aktivní činidlo a kyselinu sulfosalicylovou jakožto brilanční činidlo.

Kromě dobře známých problémů, týkajících se znečištění, způsobovaného fosforečnanem, se navíc během likvidace použitých lázní obvyklými fyzikálně chemickými metodami precipitace kyseliny fosforečné (ve formě fosforečnanů vápenatých) vytváří značné objemy kalů. Tyto kaly jsou toxické a jejich zneškodňování je nákladné. Japonská přihláška vynálezu JP-A-52/72989 navrhuje vyřešit problém znečištění použitím leštících lázní, neobsahujících kyselinu fosforečnou a představovaných vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, kyseliny dusičné, alespoň jednou sloučeninou, zvolenou ze souboru, tvořeného kyselinou sulfosalicylovou, kyselinou salicylovou a thiomocovinou, a kationtové povrchově aktivní činidlo. Tyto lázně, neobsahující kyselinu fosforečnou, mají nicméně nevýhodu spočívající v tom, že jsou účinné až při teplotě vyšší než 80 °C, a to tak, že jejich rychlost leštění je velmi vysoká; nedovolují pomalé a účinné leštění povrchů z nerezavějící oceli.

35

### Podstata vynálezu

Předkládaný vynález si klade za cíl vytvořit lešticí lázně bez kyseliny fosforečné, určené pro provádění pomalého a účinného chemického leštění povrchů z nerezavějící oceli.

40

Vynález se tedy týká lázní pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli, neobsahujících kyselinu fosforečnou a skládajících se z vodného roztoku směsi kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné, kyseliny hydroxybenzoové, popřípadě substituované, a kationtové povrchově aktivního činidla a tyto lázně se vyznačují tím, že ve vodném roztoku obsahují komplexní ferikyanidové (hexakynoželezitanové) ionty.

45

V lázních podle vynálezu hraje kyselina hydroxybenzoová roli brilančního činidla. Kyselina hydroxybenzoová může být nesubstituovaná jako kyselina salicylová a nebo substituovaná jako kyselina 5-sulfosalicylová nebo kyselina aminosalicilová. Výhodně se používá kyselina salicylová a kyselina 5-sulfosalicylová.

50

V lázních podle vynálezu je kationtové povrchově aktivní činidlo výhodně představováno kvarterní amonnou solí. Kvarterní amonná sůl je výhodně volena ze solí, obsahujících alespoň jeden alkylový zbytek s dlouhým přímým nebo rozvětveným řetězcem. V případě potřeby je výhodně

zvolit kvarterní amonnou sůl tak, aby alkylová skupina s dlouhým řetězcem obsahovala alespoň 8 atomů uhlíku, výhodně alespoň 10 atomů uhlíku, jako například zbytky lauryl, palmityl nebo stearyl. Kromě alkylového zbytku s dlouhým řetězcem, který byl uveden výše, může sůl obsahovat alespoň jeden další alkylový zbytek, přímý nebo rozvětvený, nebo zbytek benzyl, který může být substituovaný nebo nesubstituovaný. Příklady takovýchto solí jsou palmitylmethylbenzylamonium, distearyldimethylamonium, lauryldimethylbenzylamonium a lauryltrimethylamonium. Obzvláště doporučované kvarterní amonné soli patří do skupiny, tvořené ve vodě rozpustnými alkyipyridinovými solemi, zejména palmitylpyridin a laurylpyridin. Kvarterní amonné soli, obsahující alkylový zbytek s dlouhým řetězcem, tak jak byly definovány výše, jsou výhodně zvoleny ze souboru halogenidů, obzvláště výhodně chloridů. Chloridy alkyipyridinu jsou obzvláště výhodné, zejména chlorid laurylpyridinu. Kvarterní amonné soli, použitelné v lázních podle vynálezu, jsou běžně dostupné mezi produkty, prodávanými pod ochrannou značkou DEHYQUART® (HENKEL).

V lázních podle vynálezu jsou komplexní ferikyanidové ionty kyanidové komplexy obecného vzorce  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , nazývané také hexakynoželezitany. Ty mohou být přítomny ve vodném roztoku ve stavu, kdy je všechna sloučenina rozpuštěna, například kyselina hexakynoželezitá, ferikyanid amonný nebo ferikyanidy alkalických kovů a alkalických zemin. Výhodné jsou ferikyanidy alkalických kovů a obzvláště výhodný je ferikyanid draselný.

V leštících lázních podle vynálezu je obsah jednotlivých složek, to jest kyseliny chlorovodíkové, kyseliny dusičné a kyseliny hydroxybenzoové, kationtového povrchově aktivního činidla a komplexních ferikyanidových iontů zvolen v závislosti na druhu nerezavějící oceli, podrobené leštění, a v závislosti na podmínkách, za nichž leštění probíhá, zejména na profilu či tvaru objektu z nerezavějící oceli, jeho objemu, objemu lázně a její teplotě a popřípadě na intenzitě míchání, kterému je lázeň podrobena. Složení lázně musí být přesně určeno v každém případě zvlášť laboratorními pokusy.

V lázních podle vynálezu je obsah kyseliny chlorovodíkové ve vodném roztoku výhodně alespoň 1, obzvláště výhodně 2 mol na litr a obecně nepřekračuje 6, výhodně 5 mol na litr. Obsah kyseliny dusičné je výhodně alespoň 0,001, obzvláště výhodně 0,005 mol na litr a obecně nepřekračuje 0,3, výhodně 0,03 mol na litr vodného roztoku. Obsah kyseliny hydroxybenzoové je výhodně alespoň 0,1, obzvláště výhodně 1 mg na litr vodného roztoku a obecně nepřekračuje 15000, výhodně 7000 mg na litr vodného roztoku. Obsah kationtového povrchově aktivního činidla je výhodně alespoň 0,1, obzvláště výhodně 1 mg na litr vodného roztoku a obecně nepřekračuje 1000, výhodně 100 mg na litr vodného roztoku.

V lázních pro chemické leštění podle vynálezu je obsah komplexních ferikyanidových iontů výhodně alespoň  $1 \times 10^{-7}$  mol na litr vodného roztoku a obzvláště výhodně je obsah komplexních ferikyanidových iontů alespoň  $1 \times 10^{-5}$  mol na litr. Mimořádně výhodný je obsah, rovný alespoň  $3 \times 10^{-5}$  mol na litr. Obsah komplexních ferikyanidových iontů nepřekračuje výhodně 1 mol na litr a obzvláště výhodně nepřekračuje obsah komplexních ferikyanidových iontů  $1 \times 10^{-3}$  mol na litr. Mimořádně výhodně obsah komplexních ferikyanidových iontů nepřekračuje  $3 \times 10^{-4}$  mol na litr.

Lázně podle vynálezu, které dobře vyhovují pro zajištění chemického leštění povrchů z austenitických nerezavějících ocelí, které jsou slitinami, obsahujícími chrom a nikl, v čase, který je v rozmezí od 1 do 24 hodin při teplotě v rozmezí od 20 do 80 °C jsou lázně, ve kterých je obsaženo na jeden litr roztoku:

- od 2 do 5 mol kyseliny chlorovodíkové,
- od 0,005 do 0,03 mol kyseliny dusičné,
- od 1 do 7000 mg kyseliny hydroxybenzoové,

- od 1 do 100 mg kationtového povrchově aktivního činidla a

- od  $1 \times 10^{-5}$  do  $1 \times 10^{-3}$  mol komplexních ferikyanidových iontů.

5

Při zvláštním způsobu provedení leštících lázní podle vynálezu lázeň zahrnuje vodný roztok činidla, schopného rozkládat kyselinu dusitou. Účelem tohoto činidla je rozkládat alespoň část kyseliny dusité, která vzniká při leštění povrchu oceli jako důsledek oxidace železnatých iontů, které se v lázni uvolňují během leštění. Činidlo schopné rozkládat kyselinu dusitou je výhodně zvoleno ze souboru, který obsahuje močovinu a její deriváty, jako jsou thiomčovina a alkylmočovina. Optimální obsah činidla, schopného rozkládat kyselinu dusitou, se nachází mezi 0,01 a 5 g na litr vodného roztoku. Lázně podle tohoto provedení vynálezu jsou obzvláště přizpůsobeny na leštění, při kterém poměr mezi povrchem, který je v kontaktu s lázní, a jejím objemem je větší než  $10 \text{ m}^{-1}$ .

15

Lázně podle vynálezu mohou případně obsahovat činidla, která jsou obvykle používána v lázních pro chemické leštění kovů, například povrchově aktivní činidla jiná, než kationtová činidla uvedená výše, alkohol a činidla upravující viskozitu.

20

Lázně podle vynálezu mohou kromě toho obsahovat další anorganické kyseliny, které se běžně používají v lázních pro chemické čištění, jako je například kyselina sírová. Nicméně tyto lázně jsou v podstatě prosty kyseliny fosforečné a fosforečnanových iontů.

25

Lázně podle vynálezu vyhovují pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli. Jsou dobře přizpůsobeny pro leštění austenitických ocelí, obsahujících mezi 16 a 26 % hmotnostními chromu a mezi 6 a 22 % hmotnostními niklu, jako jsou například oceli druhu 18/8 a 18/10. Lázně podle vynálezu jsou obzvláště vhodné pro leštění austenitických ocelí, obsahujících molybden. Austenitické oceli, ať již s molybdenem nebo bez něj, jsou typicky oceli AISI-304, 304L, 316, 316L, 904 a 904L. Lázně podle vynálezu mají tu zvláštnost, že dovolují provádět leštění těchto ocelí s malou rychlostí. Lázně mohou být používány při všech teplotách, nižších než je teplota varu lázně. Obzvláště přinášejí pozoruhodnou vlastnost, že mají výbornou účinnost při teplotách nižších než  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , obzvláště při teplotách nižších než  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , a za normálního atmosférického tlaku, což usnadňuje jejich použití a zjednodušuje opatření, která je třeba přijmout pro zajištění požadovaných podmínek v sálech, kde probíhá leštění. Lázně podle vynálezu dovolují pomalé leštění, což je činí vhodné pro leštění velkých průmyslových zařízení. Lázně podle vynálezu mají dodatečnou výhodu v tom, že umožňují v dobré kvalitě leštění konstrukcí, svařovaných podle stavu techniky.

30

35

40

Dále se vynález také týká způsobu leštění povrchů z nerezavějících ocelí, ve kterém jsou tyto povrchy uvedeny do kontaktu s lázní pro chemické leštění podle vynálezu.

45

Při provádění způsobu podle vynálezu se kontakt kovového povrchu s lázní může provést kterýmkoliv odpovídajícím způsobem, například ponořením. Doba kontaktu povrchu, určeného k leštění, s lázní musí být dostatečná pro zaručení účinného leštění povrchu. Nesmí nicméně překročit kritickou hodnotu, za níž lázeň ztrácí své leštící schopnosti. Optimální doba kontaktu závisí na řadě parametrů, jako je druh oceli, konfigurace a počáteční drsnost povrchu, určeného k leštění, složení lázně, pracovní teplota, míchání lázně v kontaktu s povrchem, poměr mezi velikostí povrchu, určeného k leštění, a objemem lázně; je třeba, aby byla pro každý případ odděleně určena laboratorními pokusy. Doba kontaktu povrchu, určeného k leštění, s lázní je obecně alespoň jedna hodina a výhodně alespoň dvě hodiny. Obecně doba kontaktu nepřekračuje 24 hodin, výhodně 12 hodin.

50

Při provádění způsobu podle vynálezu je použitá teplota lázně obecně nižší než teplota varu lázně. Výhodně je pracovní teplota nižší než  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dobré výsledky se získají při teplotě nižší

nebo rovné 70 °C. Pracovní teplota lázně je obecně alespoň rovna teplotě okolí. Výhodně je pracovní teplota lázně alespoň 35 °C.

5 Výhodné provedení způsobu podle vynálezu spočívá v použití lázně při normálním atmosférickém tlaku, za teploty v rozmezí od 35 do 70 °C a udržování povrchu, určeného k leštění, v kontaktu s lázní po dobu od 2 do 12 hodin.

#### 10 Příklady provedení vynálezu

Výhody vynálezu budou prokázány příklady, uvedenými níže.

15 V každém z příkladů, jehož popis bude dále podán, byla do lešticí lázně ponořena deska z nerezavějící oceli a lázeň byla udržována při zhruba konstantní teplotě za mírného míchání. Po uplynutí doby ponoření byla deska vytažena z lázně, opláchnuta v demineralizované vodě a sušena. Byly měřeny následující parametry:

20 - střední aritmetická drsnost  $R_a$ , která je střední odchylkou, vztaženou k střednímu povrchu desky [Encyklopedia of Materials Science and Engineering. Michael B. BEVER, Vol. 6, 1986, Pergamon Press, str. 4806 a 4808].

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

25 kde měření byla prováděna měřicím dotekem, vybaveným hrotem o průměru 10  $\mu$ m a odpovídajícím hodnotě cut-off rovné 0,25 mm;

- lesklost povrchu pod incidenčním úhlem 20 stupňů (podle normy ASTM D523).

30 **Příklad 1 (podle vynálezu)**

Deska z nerezavějící austenitické oceli typu AISI 316 byla ponořena do lešticí lázně podle vynálezu, obsahující na jeden litr roztoku:

35 - 2,7 mol kyseliny chlorovodíkové,

- 0,01 mol kyseliny dusičné,

40 - 10 mg kyseliny salicylové,

- 2 mg výrobku DEHYQUART<sup>®</sup> C, který obsahuje jako základní složku chlorid laurylpyridinu,

- 40 mg  $K_3Fe(CN)_6$ .

45 **Operační podmínky byly voleny následovně:**

- objem lázně: 725 cm<sup>3</sup>,

50 - plocha desky, vystavená lešticí lázni: 43 cm<sup>2</sup>,

- teplota lázně: 50 °C,

- doba ponoření: 5 h 30 min.

Byly získány následující výsledky:

- 5 - střední aritmetická drsnost ( $R_a$ ):  
- před leštěním: 0,28  $\mu\text{m}$ ,  
- po leštění: 0,13  $\mu\text{m}$ ,  
- lesklost 25 %.

10

Příklad 2 (podle vynálezu)

15 Deska z nerezavějící austenitické oceli typu AISI 904L byla ponořena do leštící lázně podle vynálezu, obsahující na jeden litr roztoku:

- 4 mol kyseliny chlorovodíkové,  
- 0,01 mol kyseliny dusičné,  
20 - 5 mg kyseliny 5-sulfosalicylové,  
- 10 mg výrobku DEHYQUART® C, který obsahuje jako základní složku chlorid laurylpyridinu,  
25 - 20 mg  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Operační podmínky byly voleny následovně:

- objem lázně: 1000  $\text{cm}^3$ ,  
30 - plocha desky, vystavená leštící lázni: 65  $\text{cm}^2$ ,  
- teplota lázně: 65 °C.  
35 - doba ponoření: 5 hod.

Byly získány následující výsledky:

- 40 - střední aritmetická drsnost ( $R_a$ ):  
- před leštěním: 0,17  $\mu\text{m}$ ,  
- po leštění: 0,11  $\mu\text{m}$ ,  
- lesklost 15 %.

45

Příklad 3 (neodpovídající vynálezu)

50 Deska z nerezavějící austenitické oceli typu AISI 316 byla ponořena do leštící lázně podle vynálezu, obsahující na jeden litr roztoku:

- 2,7 mol kyseliny chlorovodíkové,  
- 0,01 molu kyseliny dusičné,

- 10 mg kyseliny salicylové,
- 2 mg výrobku DEHYQUART® C, který obsahuje jako základní složku chlorid laurylpyridinu.

5

Tato lázeň se odlišuje od lázně v příkladu 1 tím, že neobsahuje ferikyanid draselný.

Operační podmínky byly voleny následovně:

10

- objem lázně: 725 cm<sup>3</sup>,
- plocha desky, vystavená lešticí lázni: 43 cm<sup>2</sup>,
- teplota lázně: 50 °C,
- doba ponoření: 6 hod.

15

Byly získány následující výsledky:

20

- střední aritmetická drsnost ( $R_a$ ):
  - před leštěním: 0,27 μm,
  - po leštění: 0,31 μm,
- lesklost 2 %.

25

Srovnání výsledků, získaných v příkladu 1 (podle vynálezu) a příkladu 3 (který není podle vynálezu), ukazují pokrok, který přinesl vynález, v hodnotách, týkajících se drsnosti a lesklosti povrchu po provedení leštění.

30

Příklad 4 (podle vynálezu)

Tři desky z nerezavějících austenitických ocelí různých typů AISI 304L, AISI 316L a AISI 316Ti byly spolu ponořeny do lešticí lázně podle vynálezu, obsahující na jeden litr roztoku:

35

- 2,3 mol kyseliny chlorovodíkové,
- 0,01 mol kyseliny dusičné,
- 3 g kyseliny 5-sulfosalicylové,
- 0,1 g výrobku DEHYQUART® LDB, který obsahuje jako základní složku chlorid lauryl-dimethylbenzylamonia,
- 100 mg  $K_3Fe(CN)_6$ .

45

Operační podmínky byly voleny následovně:

50

- objem lázně: 1050 cm<sup>3</sup>,
- plocha desky, vystavená lešticí lázni: 63 cm<sup>2</sup>,
- teplota lázně: 50 °C,

- doba ponoření: 4 hod. 30 min.

Byly získány následující výsledky:

5

Ocel	Střední aritmetická drsnost ( $R_a$ )		Lesklost
	před leštěním	po leštění	
AISI 304L	0,31 $\mu\text{m}$	0,17 $\mu\text{m}$	9 %
AISI 316L	0,35 $\mu\text{m}$	0,15 $\mu\text{m}$	15 %
AISI 316Ti	0,27 $\mu\text{m}$	0,17 $\mu\text{m}$	22 %

10

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Lázeň pro chemické leštění povrchů z nerezavějící oceli, neobsahující kyselinu fosforečnou a obsahující ve vodném roztoku směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné, kyselinu hydroxybenzoovou, popřípadě substituovanou, a kationtové povrchově aktivní činidlo, **vyznačující se tím**, že obsahuje ve vodném roztoku komplexní ferikyanidové ionty.
2. Lázeň podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kyselina hydroxybenzoová je zvolena ze souboru, zahrnujícího kyselinu salicylovou a kyselinu 5-sulfosalicylovou.
3. Lázeň podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že kationtové povrchově aktivní činidlo zahrnuje kvarterní amonnou sůl, obsahující alespoň jeden alkylový zbytek, obsahující alespoň 8 atomů uhlíku.
4. Lázeň podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že kvarterní amonná sůl je halogenid.
5. Lázeň podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že kvarterní amonná sůl je chlorid alkylnpyridinu.
6. Lázeň podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že komplexní ferikyanidové ionty jsou v roztoku přítomny ve formě ferikyanidu draselného.
7. Lázeň podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že koncentrace komplexních ferikyanidových iontů je od  $1 \times 10^{-5}$  do  $1 \times 10^{-3}$  mol na litr roztoku.
8. Lázeň podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že vodný roztok obsahuje na jeden litr
  - od 2 do 5 mol kyseliny chlorovodíkové,
  - od 0,005 do 0,03 mol kyseliny dusičné,
  - od 1 do 7000 mg kyseliny hydroxybenzoové, která je substituovaná nebo nesubstituovaná,

40

- od 1 do 100 mg kationtového povrchově aktivního činidla,
- od  $1 \times 10^{-5}$  do  $1 \times 10^{-3}$  mol komplexních ferikyanidových iontů.

5

9. Lázeň podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že obsahuje ve vodném roztoku činidlo schopné rozkládat kyselinu dusitou.

- 10 10. Způsob leštění povrchů z nerezavějící oceli, ve kterém se povrch uvede do kontaktu s chemickou lešticí lázní, **vyznačující se tím**, že se použije lázeň podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9 při teplotě od 35 °C do 70 °C po dobu v rozmezí od 2 do 12 hodin.

15

---

Konec dokumentu

---