

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

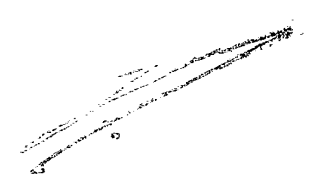
N.º 96 851

REQUERENTE: SOLVAY & Cie (Société Anonyme), belga, industrial e comercial, com sede em 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles, Bélgica.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BANHOS PARA O POLIMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIES DE AÇO INOXIDÁVEL E PROCESSO PARA A REALIZAÇÃO DO REFERIDO POLIMENTO QUÍMICO".

INVENTORES: François Dujardin, Marianne Reignier e Nathalie Barthelemy.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. Bélgica, em 23 de Fevereiro de 1990, sob o No. 09000210.



Descrição referente à patente de invenção de SOLVAY & Cie (Société Anonyme), belga, industrial e comercial, com sede em 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles, Bélgica, para:

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BANHOS PARA O POLIMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIES DE AÇO INOXIDÁVEL E PROCESSO PARA A REALIZAÇÃO DO REFERIDO POLIMENTO QUÍMICO"

A presente invenção tem por objecto um processo para a preparação de banhos para o polimento químico de superfícies de aço inoxidável.

O polimento químico de superfícies metálicas constitui uma técnica bem conhecida (polimento electrolítico e químico dos metais - W. J. Mc G. TEGART - Dunod - 1960 - págs. 122 e seguintes); consiste em tratar as superfícies metálicas a polir com banhos oxidantes. Para o polimento químico dos aços inoxidáveis austeníticos utilizam-se geralmente banhos compreendendo uma mistura, em solução aquosa, dos ácidos clorídrico, fosfórico e azótico (Patente Americana A-2 662 814). Para melhorar a qualidade do polimento é habitual incorporar-se nestes banhos aditivos adequados, tais como agentes tensioactivos, reguladores da viscosidade e agentes de melhoramento do brilho. Assim, na Patente Americana A-3 709 824 descreve-se uma composição de um banho para o polimento químico de superfícies de aço inoxidável compreendendo, em solução aquosa, uma mistura de ácido fosfórico, de ácido azótico e de ácido clorídrico,

um regulador de viscosidade escolhido entre os polímeros solúveis em água, um agente tensoactivo e o ácido sulfossalicílico como agente de melhoramento do brilho.

Estes banhos de polimento conhecidos apresentam a particularidade de atacar o metal com velocidade muito grande. Um tratamento de polimento de uma superfície de aço inoxidável com estes banhos não pode geralmente exceder escassos minutos, sob pena de ocasionar corrosões locais. Esta grande velocidade de acção dos banhos de polimento conhecidos é um inconveniente visto que torna-os inutilizáveis para certas aplicações, nomeadamente para o polimento da face interna das paredes de cubas de grandes dimensões, tais como das caldeiras, das autoclaves e dos cristalizadores. Sendo o tempo necessário para o enchimento e o esvaziamento das referidas cubas, em geral, bastante superior à duração do tratamento de polimento químico óptimo, torna-se com efeito impossível obter um polimento uniforme da parede, ficando algumas zonas mais desta insuficientemente polidas, enquanto que outras ficam profundamente corroidas. A grande velocidade de acção dos banhos de polimento químico conhecidos torna por outro lado o controle do polimento difícil.

Na Especificação EP-B-19964 (Solvay & Cie) descrevem-se banhos de polimento químico de acção muito lenta, que evitam por conseguinte os inconvenientes relatados. Estes banhos conhecidos compreendem, em solução aquosa, uma mistura de ácidos clorídrico, azótico e fosfórico, ácido sulfossalicílico, cloreto de alquilpiridínio e metilcelulose. Estes banhos de polimento conhecidos, de acção lenta, são concebidos para se trabalhar a temperaturas pelo menos iguais a 45°C, estando geralmente compreendidas entre 50 e 100°C.

A invenção tem como objectivo fornecer banhos concebidos para se realizar um polimento químico lento e eficaz de superfícies de aço inoxidável a temperaturas de trabalho inferiores a 50°C.

Por consequência a invenção refere-se a banhos para o

polimento químico de superfícies de aço inoxidável, compreendendo, em solução aquosa, uma mistura de ácido clorídrico, de ácido azótico e de ácido fosfórico, um ácido hidroxibenzoico eventualmente substituído, pelo menos um sal de amónio quaternário e um aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os sais solúveis em água do ácido perclórico.

Nos banhos de acordo com a invenção o ácido hidroxibenzoico serve de agente de melhoramento do brilho. Pode ser não substituído, tal como o ácido salicílico, ou substituído, tal como o ácido sulfossalicílico. É preferido o ácido salicílico.

O sal de amónio quaternário é de preferência escolhido entre aqueles que compreendem pelo menos um radical alquilo de cadeia longa, substituído ou não substituído, contendo pelo menos 4 átomos de carbono. Prefere-se escolher os sais de amónio quaternário nos quais o grupo alquilo de cadeia longa contém pelo menos 8 átomos de carbono, de preferência pelo menos 12 átomos de carbono, tais como o grupo laurilo, cetilo e estearilo, por exemplo. Os sais de amónio quaternário especialmente recomendados pertencem à classe formada pelos sais solúveis em água de alquilpiridínio e dos sais solúveis em água de amónio quaternário compreendendo, além do radical alquilo de cadeia longa definido anteriormente, pelo menos um outro radical alquilo substituído ou não substituído e/ou um radical benzilo substituído ou não substituído. Os halogenetos são preferidos, em particular os cloretos. São exemplos de sais de amónio quaternário utilizáveis nos banhos de acordo com a invenção o cloreto de cetil-trimetilamónio, o cloreto de cetil-dimetilbenzilamónio o cloreto de diestearil-dimetilamónio, o cloreto de laurildimetil-benzilamónio, o cloreto de lauriltrimetilamónio e os cloretos de alquilpiridínio, nomeadamente o cloreto de cetilpiridínio e o cloreto de laurilpiridínio. Estes sais de amónio quaternário podem ser adquiridos entre os produtos da marca DEHYQUART (HENKEL).

Nos banhos de acordo com a invenção é conveniente que as quantidades respectivas do sal de amónio quaternário, por um lado e do aditivo seleccionado entre o ácido perclórico e os seus sais solúveis em

~~SECRET~~

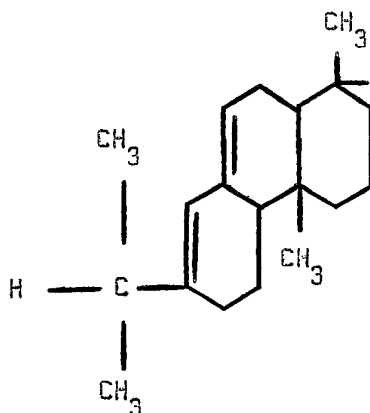
água, por outro lado, sejam reguladas para tornar possível uma coadsorção sobre a superfície do aço a polir, evitando todavia ultrapassar o seu produto de solubilidade. Como regra geral é oportuno que os banhos de acordo com a invenção conttenham, por litro, entre 0,005 e 1 g do sal de amónio quaternário e entre 0,001 e 0,5 mol do aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os seus sais solúveis em água.

As quantidades ponderais adequadas dos diversos constituintes dos banhos de acordo com a invenção dependem da nuance do aço inoxidável submetido ao polimento, assim como das condições do polimento, nomeadamente do perfil do objecto de aço submetido ao polimento, do seu volume, do volume do banho, da sua temperatura e da agitação à qual se submete eventualmente. Elas devem pois ser determinadas em caso particular por ensaios de rotina no laboratório. Os exemplos de banhos de acordo com a invenção, adaptados ao polimento de aços inoxidáveis austeníticos, ligados ao cromo e ao níquel, a temperaturas compreendidas entre 25 e 50°C, compreendem, por litro de solução aquosa:

- entre 0,5 e 5 moles do ácido clorídrico (de preferência 1 - 3 mol),
- entre 0,005 e 1 mol de ácido azótico (de preferência 0,05 - 0,5 mol),
- entre 0,005 e 1 mol de ácido fosfórico (de preferência 0,01 - 0,5 mol),
- entre 0,0005 e 0,5 mol do aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os seus sais solúveis em água (de preferência 0,001 - 0,2 mol),
- entre 0,001 e 5 g de ácido hidroxibenzoico substituído ou insubstituído (de preferência 0,005 - 0,3 g, no caso do ácido insubstituído),
- entre 0,005 e 1 g do sal de amónio quaternário (de preferência 0,02 - 0,2 g).

Os banhos de polimento de acordo com a invenção podem eventualmente conter aditivos habitualmente presentes nos banhos conhecidos para o polimento químico dos metais, por exemplo agentes tensoactivos, álcoois e reguladores de viscosidade. Podem nomeadamente compreender um composto abiético solúvel em água que é um composto químico compreendendo

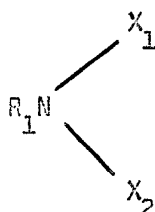
um radical abietilo de fórmula geral



ou um radical hidroabietilo ou desidroabietilo.

De acordo com a invenção o composto abiético deve ser solúvel na solução aquosa. São compostos abiéticos utilizáveis nos banhos de acordo com a invenção as abietaminas.

As abietaminas especialmente recomendadas para os banhos de acordo com a invenção são aquelas com a fórmula geral:

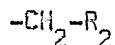


na qual

- R₁ representa um radical abietilo, hidroabietilo ou desidroabietilo definido acima,
- X₁ representa um radical compreendendo pelo menos um grupo carbonilo, e
- X₂ representa um átomo de hidrogénio ou um radical compreendendo pelo menos um grupo carbonilo.


São exemplos destas abietaminas, que são particularmente

convenientes para os banhos de harmonia com a invenção, aquelas nas quais pelo menos um dos radicais X_1 e X_2 é um radical de fórmula geral:



na qual R_2 representa um radical alquilo de cadeia linear ou cíclica, substituído ou não substituído, saturado ou insaturado, compreendendo pelo menos um grupo carbonilo. Entre estes compostos são preferidos aqueles nos quais o grupo $-\text{CH}_2-$ está ligado a um grupo carbonilo do radical R_2 por um átomo de carbono que transporta pelo menos um átomo de hidrogênio. Estas abietaminas substituídas e o processo para a sua obtenção são descritos na Patente Britânica GB-A-734 665. São exemplos de abietaminas deste tipo, utilizáveis nos banhos de harmonia com a invenção, aquelas nas quais o radical alquilo R_2 é escolhido entre os radicais acetônio, 2-ceto-butílico, 4-metil-2-ceto-pentenilo-3, 4-hidroxi-4-metil-2-ceto-pentílico, 2-ceto-ciclopentílico, 4-hidro-2-ceto-pentenilo-3, 2-ceto-ciclohexílico, 2,5-diceto-hexílico e 2-fenil-2-ceto-etílico.

Os banhos de acordo com a invenção convêm para o polimento químico de todas as superfícies de aço inoxidável austenítico. São particularmente adaptados para o polimento de aços austeníticos contendo entre 16 e 26 % em peso de cromo e entre 6 e 22 % em peso de níquel, tal como os aços de nuance 18/8 e 18/10, isentos de molibdênio (norma AISI-304 e 304L). Os banhos de acordo com a invenção apresentam a particularidade de realizar o polimento destes aços a velocidade lenta, necessitando geralmente de um tempo de contacto compreendido entre 5 e 12 horas. Podem ser utilizados a qualquer temperatura compreendida entre 20°C e a temperatura de ebulição. Apresentam no entanto a particularidade notável de apresentar uma excelente eficácia a temperaturas inferiores a 50°C, geralmente compreendidas entre 35 e 35°C, à pressão atmosférica normal, o que facilita a sua utilização e simplifica as medidas a tomar para assegurar a salubridade das oficinas de polimento. Os banhos de acordo com a invenção apresentam a vantagem suplementar de realizar polimentos de boa qualidade de conjuntos soldados de acordo com as regras da técnica.



A invenção refere-se também a um processo para o polimento de uma superfície de aço inoxidável segundo o qual se põe a superfície em contacto com um banho de polimento químico de acordo com a invenção.

Na realização do processo de acordo com a invenção a entrada em contacto da superfície metálica com o banho pode ser realizada de qualquer forma adequada, por exemplo por imersão. O tempo de contacto da superfície a polir com o banho deve ser suficiente para realizar um polimento eficaz da superfície. Não pode no entanto exceder um valor crítico para além do qual o banho perde as suas propriedades de polimento. O tempo de contacto óptimo depende de numerosos parâmetros, tais como da nuance do aço, da configuração e da rugosidade inicial da superfície a polir, da composição do banho, da temperatura de trabalho, da agitação eventual do banho em contacto com a superfície, da relação entre a área da superfície a polir e o volume do banho; deve ser determinado em cada caso particular por um trabalho de rotina no laboratório.

Numa forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção o banho é utilizado a uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C, de preferência entre 35 e 45°C, à pressão atmosférica normal, e mantém-se a superfície a polir em contacto com o banho durante um tempo compreendido entre 5 e 12 horas.

O interesse da invenção vai ser posto em evidência através dos exemplos expostos adiante.

Nos exemplos cuja descrição se segue utilizaram-se placas de aço inoxidável de nuance 18/10 [aço ligado ao cromo (18,0 %) e ao níquel (10,0 %) e isento de molibdénio].

Em cada exemplo a placa foi imersa no banho de polimento, mantido a uma temperatura sensivelmente constante e submetido a uma agitação moderada. Na sequência do período de imersão a placa foi retirada do banho, foi lavada com água desmineralizada e seca. Mediram-se os parâmetros

seguintes:

- a profundidade média do ataque do metal, definida pela relação

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

na qual S representa a área da placa (em cm^2),

d representa a massa específica do metal (em g/cm^3),

ΔP representa a perda de peso (em g) da placa durante a imersão no banho,

Δ_e representa a profundidade do ataque (μm),

- a rugosidade média aritmética R_a , que é o desvio médio em relação à superfície média da placa (Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Michael E. Bever, Vol. 6, 1986, Pergamon Press, págs. 4806 a 4808 (pág. 4806):

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

sendo as medidas efectuadas com um dispositivo munido de uma ponta de $5 \mu\text{m}$ de diâmetro e correspondendo a um valor de "cut-off" igual a 0,25 mm.

- a brilhância da superfície.

Exemplo 1 (de acordo com a invenção)

Utilizou-se um banho de polimento de acordo com a invenção,

compreendendo por litro:

- 1,5 mol de ácido clorídrico,
- 0,2 mol de ácido azótico,
- 0,2 mol de ácido fosfórico,
- 0,2 mol de ácido perclórico,
- 0,1 g de ácido salicílico,
- 0,03 g do produto DEHYQUART C que é um electrólito contendo cloreto de laurilpiridínio como constituinte principal (DEHYQUART é uma marca registada de Henkel).

As condições operatórias foram as seguintes:

- volume do banho : 1940 cm³,
- área da superfície submetida ao polimento : 87 cm²,
- temperatura : 35°C,
- duração da imersão : 12 horas, 30 minutos.

Obtiveram-se os seguintes resultados:

- profundidade média do ataque : 25 µm;
- rugosidade média aritmética:
 - antes do polimento : 0,3 ± 0,1 µm,
 - depois do polimento : 0,12 ± 0,02 µm,
- brilhância
 - sob um ângulo de 30° (segundo a norma ASTM E430) : 40 %
 - sob um ângulo de 20° (segundo a norma ASTM D523) : 25 %.

Exemplo 2 (de acordo com a invenção)

Utilizou-se um banho de polimento de acordo com a invenção, compreendendo por litro:

- 1,5 mol de ácido clorídrico,
- 0,2 mol de ácido azótico,
- 0,2 mol de ácido fosfórico,
- 0,005 mol de ácido perclórico,
- 0,1 g de ácido salicílico,
- 0,075 g do produto DEMYQUART LDB (Henkel) que é um electrólito contendo cloreto de laurildimetilbenzilamônio como constituinte principal.

As condições operatórias foram as seguintes:

- volume do banho : 970 cm³,
- área da superfície submetida ao polimento : 87 cm²,
- duração da imersão: : 5 horas, 30 min.,
- temperatura : 35°C.

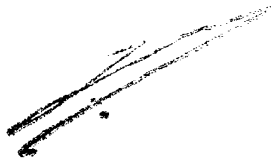
Obtiveram-se os seguintes resultados:

- profundidade média de ataque : 24 µm;
- rugosidade média aritmética
 - antes do polimento : 0,3 µm,
 - depois do polimento : 0,12 µm.
- brilhância [sob um ângulo de 20° (de acordo com a norma ASTM D523)] : 25%.

Exemplo 3 (ensaio de referência)

Repetiu-se o ensaio do exemplo 2 com um banho de polimento não de acordo com a invenção, não contendo o ácido perclórico. O banho compreendia por litro:

- 1,5 mol de ácido clorídrico,
- 0,2 mol de ácido azótico,
- 0,2 mol de ácido fosfórico,
- 0,1 g de ácido salicílico,

- 
- 0,075 g do produto DEHYQUART LDB (Henkel) que é um electrólito contendo cloreto de laurildimetilbenzilamónio como constituinte principal.

As condições operatórias foram as seguintes:

- volume do banho : 970 cm³,
- área da superfície submetida ao polimento : 87 cm²,
- temperatura : 35°C,
- duração da imersão : 6 horas.

Obtiveram-se os seguintes resultados:

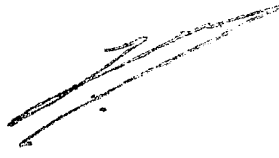
- profundidade média do ataque : 25 µm;
- rugosidade média aritmética
 - antes do polimento : 0,3 µm,
 - depois do polimento : 0,3 µm.
- brilhância [sob um ângulo de 20° (de acordo com a norma ASTM D523)] : inferior a 1%.

Exemplo 4 (de referência)

Repetiu-se o ensaio do exemplo 2 com um banho de polimento químico não de acordo com a invenção, não contendo nem o ácido perclórico, nem o electrólito. O banho compreendia, por litro:

- 1,5 mol do ácido clorídrico,
- 0,2 mol do ácido azótico,
- 0,2 mol de ácido fosfórico,
- 0,1 g de ácido salicílico.

As condições operatórias foram as seguintes:

- 
- volume do banho : 1940 cm³,
 - área da superfície submetida ao polimento : 87 cm²,
 - temperatura : 35°C,
 - duração da imersão : 6 horas, 30 minutos.

Obtiveram-se os seguintes resultados:

- profundidade média do ataque : 25 μm;
- rugosidade média aritmética
 - antes do polimento : 0,20 μm,
 - depois do polimento : 0,25 μm.
- brilho [sob um ângulo de 20° (de acordo com a norma ASTM D523)] : inferior a 1 %.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a preparação de banhos para o polimento químico de superfícies de aço inoxidável, caracterizado pelo facto de se incorporar em solução aquosa uma mistura de ácido clorídrico, de ácido azótico e de ácido fosfórico, e um ácido hidroxibenzoico eventualmente substituído, e pelo facto de compreenderem adicionalmente na solução aquosa pelo menos um sal de amónio quaternário e um aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os sais solúveis em água do ácido perclórico.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de se obterem banhos nos quais o sal de amónio quaternário compreende pelo menos um radical alquilo de cadeia longa compreendendo pelo menos 12 átomos de carbono.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2 caracterizado pelo facto de se obterem banhos nos quais o sal de amónio quaternário é escolhido entre os halogenetos.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 3 caracterizado pelo facto de se obterem banhos nos quais o sal de amónio quaternário é o cloreto de alquilpiridínio.

- 13 -

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 2 a 4 caracterizado pelo facto de o sal de amónio quaternário compreender, além do radical alquilo de cadeia longa, pelo menos um outro radical e/ou um radical benzilo.

- 6ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5 caracterizado pelo facto de se obterem banhos que compreendem adicionalmente um composto abiético solúvel em água.

- 7ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 caracterizado pelo facto de se obterem banhos que compreendem por litro da solução aquosa, entre 0,005 e 1 g do sal de amónio quaternário e entre 0,001 e 0,5 moles do aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os seus sais solúveis em água.

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7 caracterizado pelo facto de se obterem banhos que compreendem, por litro de solução aquosa,

- entre 0,5 e 5 moles de ácido clorídrico,
- entre 0,005 e 1 mol de ácido azótico,
- entre 0,005 e 1 mol de ácido fosfórico,
- entre 0,0005 e 0,5 moles do aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os seus sais solúveis em água,
- entre 0,001 e 5 g de ácido hidroxibenzoico,
- entre 0,005 e 1 g do sal de amónio quaternário.

- 14 -

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de se obterem banhos que são apropriados para o polimento químico de superfícies de aço austenítico.

- 10ª -

Processo para o polimento químico de uma superfície de aço inoxidável segundo o qual se põe em contacto a superfície com um banho de polimento químico, caracterizado pelo facto de se utilizar um banho obtido por um processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, a uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C.

Foram inventores François Dujardin, belga, técnico químico, residente em Rue Léon Mignon, 22, B-1030 Bruxelles, Bélgica; Marianne Reignier, doutora em ciências químicas, belga, residente em Rue du Panier vert, 35, B-1400 Nivelles, Bélgica; e Nathalie Barthelémy, belga, técnica química, residente em Rue Bois Colau, 24, B-1350 Orp-Jauche, Bélgica.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado na Bélgica, em 23 de Fevereiro de 1990, sob o Nº. 09000210.

Lisboa, 22 de Fevereiro de 1991

O AGENTE OFICIAL

DR. J. ALEXANDRE BOBONE
Agente Oficial do Proprietário Industrial

- 15 -

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BANHOS PARA O POLIMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIES DE AÇO INOXIDÁVEL E PROCESSO PARA A REALIZAÇÃO DO REFERIDO POLIMENTO QUÍMICO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de banhos para o polimento químico de superfícies de aço inoxidável e à realização do referido processo de polimento químico.

Os banhos para o polimento químico de superfícies de aço inoxidável compreendem, em solução aquosa, uma mistura de ácido clorídrico, de ácido azótico e de ácido fosfórico, um ácido hidroxibenzoico eventualmente substituído, pelo menos um sal de amônio quaternário e um aditivo escolhido entre o ácido perclórico e os seus sais solúveis em água.