

Description

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

5 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
10 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 décrit une composition d'un bain pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique, un régulateur de viscosité choisi parmi les polymères hydrosolubles, un surfactant, de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage et, éventuellement, un composé aminé.

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
20 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
25 par ailleurs le contrôle du polissage difficile.

Dans le brevet EP-B-19964 (SOLVAY & Cie), on décrit des bains de polissage chimique à action très lente, qui évitent dès lors les inconvénients précités. Ces bains connus comprennent, en solution aqueuse, un mélange d'acides chlorhydrique, nitrique et phosphorique, de l'acide sulfosalicylique, du chlorure d'alkylpyridinium et de la méthylcellulose. Ces bains de polissage connus à action lente sont conçus pour travailler à des
30 températures au moins égales à 40°C, généralement comprises entre 45 et 100°C.

Dans le document EP-A-0274776, on décrit des bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique, de l'acide sulfosalicylique et un composé abléatique hydrosoluble qui consiste de préférence en une abléamine substituée. Ces bains de polissage connus sont spécialement adaptés au polissage lent de
35 surfaces en acier inoxydable, impliquant plusieurs heures de traitement, à des températures situées de préférence entre 50 et 80°C.

L'invention vise à fournir des bains conçus pour réaliser un polissage chimique lent et efficace de surfaces en acier inoxydable, à des températures de travail inférieures à 50°C.

En conséquence, l'invention concerne des bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique, un acide hydroxybenzoïque éventuellement substitué et une amine primaire hydrosoluble comprenant plus de 10 atomes de carbone dans sa molécule, la solution aqueuse contenant, par litre, de 0,5 à 5 moles
40 d'acide chlorhydrique, de 0,005 à 1 mole d'acide nitrique et de 0,005 à 1 mole d'acide phosphorique.

Dans les bains selon l'invention, l'acide hydroxybenzoïque sert d'agent de brillantage. Il peut être non substitué tel que l'acide salicylique ou substitué tel que l'acide sulfosalicylique. L'acide salicylique est préféré.

L'amine est sélectionnée parmi les amines primaires hydrosolubles dont la molécule comprend plus de 10 atomes de carbone, par exemple entre 11 et 20 atomes de carbone. Les alkylamines primaires comportant de 11 à 16 atomes de carbone dans leur molécule sont préférées. Les bains selon l'invention peuvent comprendre un mélange d'amines. La teneur optimum en amine dépend de la nature de l'amine sélectionnée. En règle
45 générale, elle se situe entre 0,001 et 1 g par litre de la solution aqueuse.

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, la solution aqueuse du bain comprend, en plus de l'amine, un additif sélectionné parmi l'acide perchlorique et les sels hydrosolubles de l'acide perchlorique. La teneur optimum en cet additif se situe entre 0,001 et 0,5 mole par litre de la solution aqueuse.

Dans une autre forme de réalisation des bains selon l'invention, la solution aqueuse contient un additif
50 hydrosoluble capable de décomposer l'acide nitreux. Cet additif a pour fonction de décomposer une partie au moins de l'acide nitreux qui se forme pendant le polissage d'une surface en acier, comme conséquence d'une oxydation d'ions ferreux libérés dans le bain au cours du polissage. Il est de préférence sélectionné parmi l'urée et ses dérivés, tels que la thiourée et les uréines, et sa teneur optimum se situe entre 0,01 et 5 g par

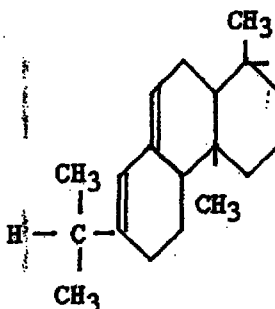
litre de la solution aqueuse. Les bains conformes à cette forme de réalisation de l'invention sont spécialement adaptés aux traitements de polissage dans lesquels le rapport entre la surface en contact avec le bain et le volume de celui-ci est supérieur 10 m^{-1} .

Il est préférable que les bains selon l'invention soient exempts d'ions ferricyanure et d'ions ferrocyanure, surtout lorsqu'ils ne contiennent pas d'acide perchlorique.

Les quantités pondérales adéquates des divers constituants des bains selon l'invention dépendent de la nuance de l'acier inoxydable soumis au polissage ainsi que des conditions du polissage, notamment du profil de l'objet en acier soumis au polissage, de son volume, du volume du bain, de sa température et de l'agitation à laquelle on le soumet éventuellement. Elles doivent dès lors être déterminées dans chaque cas particulier par des essais de routine au laboratoire. Des exemples de bains conformes à l'invention, adaptés au polissage d'aciers inoxydables austénitiques alliés au chrome et au nickel, à des températures comprises entre 20 et 50°C comprennent, par litre de solution aqueuse :

- entre 0,5 et 5 moles d'acide chlorhydrique (de préférence 1-3 moles),
- entre 0,005 et 1 mole d'acide nitrique (de préférence 0,05-0,5 mole),
- entre 0,005 et 1 mole d'acide phosphorique (de préférence 0,01-0,5 mole),
- entre 0,001 et 5 g d'acide hydroxybenzoïque substitué ou non substitué (de préférence 0,005-0,3 g, dans le cas de l'acide non substitué),
- entre 0,001 et 1 g d'amine (de préférence 0,005 - 0,300g)
- entre 0 et 0,5 mole de l'additif sélectionné parmi l'acide perchlorique et les sels hydrosolubles de l'acide perchlorique (de préférence 0,001-0,2 mole),
- entre 0 et 5 g de l'additif capable de décomposer l'acide nitreux (de préférence 0,01 et 5 g).

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, des alcools et des régulateurs de viscosité. Ils peuvent notamment comprendre un composé abiétique hydro-soluble qui est un composé chimique comprenant un radical abiétique de formule générale :

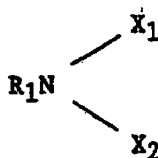


ou un radical hydroabiétique ou déhydroabiétique.

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 :

- R_1 désigne un radical abiétique, hydroabiétique ou déhydroabiétique défini ci-dessus,
- 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.

Des exemples de telles abiétamines, qui conviennent bien dans les bains selon l'invention, sont celles dans lesquelles l'un au moins des radicaux X_1 et X_2 est un radical de formule générale :



dans laquelle R_2 désigne un radical 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 $-CH_2-$ est relié à un groupe carbonyle du radical R_2 par un atome de carbone portant au moins un atome d'hydrogène. De telles abléamines substituées et le moyen de les obtenir sont décrits dans le brevet GB-A-734665. Des exemples d'abléamines de ce type, utilisables dans les bains selon l'invention, sont celles dans lesquelles le radical alkyle R_2 est sélectionné parmi les radicaux 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.

Les bains selon l'invention peuvent également contenir des produits de la marque DEHYQUART (Henkel), qui sont des agents tensioactifs sélectionnés parmi les sels d'alkylpyridinium et les sels d'ammonium quaternaires, comprenant des radicaux alkyl, phényl ou benzyl, substitués ou non substitués.

Les bains selon l'invention conviennent pour le polissage chimique de toutes surfaces en acier inoxydable austénitique. Ils sont spécialement adaptés au polissage des aciers austénitiques contenant entre 16 et 26 % en poids de chrome et entre 6 et 22 % en poids de nickel, tels que les aciers de nuances 18/8 et 18/10, contenant éventuellement du molybdène (par exemple les aciers AISI-304, 304L, 316 et 316L). Les bains selon l'invention présentent la particularité de réaliser le polissage de tels aciers à vitesse lente, nécessitant généralement un temps de contact compris entre 3 et 12 heures. Ils peuvent être utilisés à toutes températures comprises entre 20°C et la température d'ébullition. Ils présentent toutefois la particularité remarquable de présenter une excellente efficacité à des températures inférieures à 50°C, généralement comprise entre 35 et 45°C, à la pression atmosphérique normale, ce qui facilite leur mise en oeuvre et simplifie les mesures à prendre pour assurer la salubrité des ateliers de polissage. Les bains selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire de réaliser des polissages de bonne qualité d'assemblages soudés selon les règles de l'art.

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, à une température comprise entre 20°C et la température d'ébullition du bain, pendant un temps compris entre 3 et 12 heures.

Dans l'exécution du procédé selon l'invention, la mise en contact de la surface métallique avec le bain peut être réalisée de toute manière adéquate, par exemple par immersion. 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 le bain perd ses propriétés polissantes. Le temps de contact optimum dépend de nombreux paramètres tels que la nuance de l'acier, la configuration et la rugosité initiale de la surface à polir, la composition du bain, la température de travail, l'agitation du bain au contact de la surface, le rapport entre l'aire de la surface à polir et le volume du bain; il doit être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, le bain est mis en oeuvre à une température comprise entre 20 et 65°C, de préférence entre 35 et 50°C, à la pression atmosphérique normale, et on maintient la surface à polir au contact du bain pendant un temps compris entre 5 et 12 heures.

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

Dans les exemples dont la description suit, on a utilisé des plaques en acier inoxydable de nuance 18/10 [acier allié au chrome (18,0 %) et au nickel (10,0 %) et exempt de molybdène].

Dans chaque exemple, la plaque a été immergée dans le bain de polissage, maintenu à une température sensiblement constante et soumis à une agitation modérée. A l'issue de la période d'immersion, la plaque a été retirée du bain, rincée à l'eau déminéralisée et séchée. On a mesuré les paramètres suivants :

la profondeur moyenne d'attaque du métal, définie par la relation

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

où

S désigne l'aire de la plaque (en cm²),

d désigne la masse spécifique du métal (en g/cm³),

ΔP désigne la perte en poids (en g) de la plaque pendant l'immersion dans le bain,

Δe désigne la profondeur d'attaque (μm);

la rugosité moyenne arithmétique R_a , qui est la déviation moyenne par rapport à la surface moyenne de la plaque [Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Michael B. Bever, Vol. 6, 1986, Pergamon Press, pages 4806 à 4808 (page 4806)] :

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

les mesures étant effectuées avec un palpeur muni d'une pointe présentant un rayon de courbure de 5 μm et le calculateur travaillant avec une valeur de cut-off égale à 0,25mm;

la brillance de la surface sous un angle d'incidence de 20 degrés (selon la norme ASTM D523).

Première série d'exemples :

Exemple 1

On a mis en oeuvre un bain de polissage non-conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,3 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,25 mole d'acide nitrique,
- 0,15 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,1 g de tripentylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm^3 ,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm^2 ,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures 30 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,29 μm ,
 - après le polissage : 0,21 μm ,
- brillance : 12%.

Exemple 2

On a mis en oeuvre un bain de polissage non-conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,075 g de trioctylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm^3 ,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm^2 ,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures 15 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 31,3 μm ,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,29 μm ,
 - après le polissage : 0,18 μm ,
- brillance : 17 %.

Exemple 3

On a mis en oeuvre un bain de polissage non-conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,

- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,075 g de dihexylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures 25 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 27,1 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,31 µm,
 - après le polissage : 0,22 µm,
- brillance : 13 %.

Exemple 4

On a mis en oeuvre un bain de polissage conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,075 g de laurylamine,

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures 50 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 25,1 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,28 µm,
 - après le polissage : 0,09 µm,
- brillance : 36 %.

Exemple 5

On a mis en oeuvre un bain de polissage conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,075 g de laurylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 4 heures.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 27,3 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,27 µm,
 - après le polissage : 0,08 µm,
- brillance : 38 %.

Exemple 6

On a mis en oeuvre un bain de polissage conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,075 g de laurylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique,
- 0,1 g d'urée.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 725 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 4 heures.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 26,2 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,22 µm,
 - après le polissage : 0,07 µm,
- brillance : 37 %.

Exemple 7

On a mis en oeuvre un bain de polissage non-conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,3 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,1 mole d'acide phosphorique,
- 0,2 g d'acide salicylique,
- 0,1 g de tridécyamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 930 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 84 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 4 heures 50 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur moyenne d'attaque : 38,6 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,25 µm,
 - après le polissage : 0,10 µm,
- brillance : 33%.

Exemple 8

On a mis en oeuvre un bain de polissage conforme à l'invention, contenant, par litre :

- 1,6 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,075 g de dodécylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique,
- 0,5 g d'urée.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 1050 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 63 cm²,
- température : 35°C,
- durée de l'immersion : 8 heures 40 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur moyenne d'attaque : 30 μm ,
- rugosité moyenne arithmétique
 - avant le polissage : 0,25 μm ,
 - après le polissage : 0,09 μm ,
- Brillance : 28 %.

Exemple 9

On a mis en oeuvre un bain de polissage conforme à l'invention, comprenant, par litre :

- 1,7 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,25 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,
- 0,050 g de myristylamine,
- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm^3 ,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm^2 ,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures 50 minutes.

On a relevé les résultats suivants :

- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,22 μm ,
 - après le polissage : 0,11 μm ,
- brillance : 21 %.

Seconde série d'exemples : exemples de référence

Cette série d'exemple concerne des essais qui ont été effectués avec des bains qui ne sont pas conformes à l'invention.

Exemple 10

On a mis en oeuvre un bain de polissage comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm^3 ,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm^2 ,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures.

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 29 μm ,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,26 μm ,
 - après le polissage : 0,23 μm ,
- brillance : 7 %.

Exemple 11

On a mis en oeuvre un bain de polissage comprenant, par litre :

- 1,5 mole d'acide chlorhydrique,
- 0,2 mole d'acide nitrique,
- 0,2 mole d'acide phosphorique,
- 0,1 g d'acide salicylique,

• 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 31,2 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,24 µm,
 - après le polissage : 0,22 µm,
- brillance : 8 %.

Une comparaison des résultats obtenus aux exemples 4,5,6,8 et 9 avec ceux obtenus aux exemples 1,2,3,7,10 et 11 fait apparaître le progrès apporté par l'invention, pour ce qui concerne la rugosité et la brillance obtenues à l'issue du polissage.

Revendications

1. Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique, et un acide hydroxybenzoïque éventuellement substitué, caractérisés en ce qu'ils contiennent, par litre de solution aqueuse, de 0,5 à 5 moles d'acide chlorhydrique, de 0,005 à 1 mole d'acide nitrique et de 0,005 à 1 mole d'acide phosphorique, et en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, une amine primaire hydrosoluble, comprenant plus de 10 atomes de carbone dans sa molécule.
2. Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que le nombre d'atomes de carbone de l'amine est compris entre 11 et 20.
3. Bains selon la revendication 2, caractérisés en ce que l'amine est une alkylamine comprenant entre 11 et 16 atomes de carbone.
4. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que l'amine est présente dans la solution aqueuse en une quantité comprise entre 1 et 1000 mg par litre de solution.
5. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils sont exempts d'ions ferri-cyanure et d'ions ferrocyanure.
6. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, un additif sélectionné parmi l'acide perchlorique et les sels hydrosolubles de l'acide perchlorique.
7. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, un additif capable de décomposer l'acide nitreux.
8. Bains selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'additif capable de décomposer l'acide nitreux est sélectionné parmi l'urée et les dérivés de l'urée.
9. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils comprennent, par litre de solution aqueuse,
 - entre 0,5 et 5 moles d'acide chlorhydrique,
 - entre 0,005 et 1 mole d'acide nitrique,
 - entre 0,005 et 1 mole d'acide phosphorique,
 - entre 0,001 et 5 g d'acide hydroxybenzoïque,
 - entre 0,001 et 1 g d'amine,
 - entre 0 et 0,5 mole de l'additif sélectionné parmi l'acide perchlorique et les sels hydrosolubles de l'acide perchlorique,
 - entre 0 et 0,500 g de l'additif capable de décomposer l'acide nitreux.



- 0,005 mole d'acide perchlorique.

Les conditions opératoires furent les suivantes :

- volume du bain : 970 cm³,
- aire de la surface soumise au polissage : 87,3 cm²,
- température : 45°C,
- durée de l'immersion : 3 heures

On a relevé les résultats suivants :

- profondeur d'attaque : 31,2 µm,
- rugosité moyenne arithmétique :
 - avant le polissage : 0,24 µm,
 - après le polissage : 0,22 µm,
- brillance : 8 %.

Une comparaison des résultats obtenus aux exemples 4,5,6,8 et 9 avec ceux obtenus aux exemples 1,2,3,7,10 et 11 fait apparaître le progrès apporté par l'invention, pour ce qui concerne la rugosité et la brillance obtenues à l'issue du polissage.

Revendications

1. Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique, et un acide hydroxybenzoïque éventuellement substitué, caractérisés en ce qu'ils contiennent, par litre de solution aqueuse, de 0,5 à 5 moles d'acide chlorhydrique, de 0,005 à 1 mole d'acide nitrique et de 0,005 à 1 mole d'acide phosphorique, et en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, une amine primaire hydrosoluble, comprenant plus de 10 atomes de carbone dans sa molécule.
2. Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que le nombre d'atomes de carbone de l'amine est compris entre 11 et 20.
3. Bains selon la revendication 2, caractérisés en ce que l'amine est une alkylamine comprenant entre 11 et 16 atomes de carbone.
4. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que l'amine est présente dans la solution aqueuse en une quantité comprise entre 1 et 1000 mg par litre de solution.
5. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils sont exempts d'ions ferri-cyanure et d'ions ferrocyanure.
6. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, un additif sélectionné parmi l'acide perchlorique et les sels hydrosolubles de l'acide perchlorique.
7. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, un additif capable de décomposer l'acide nitreux.
8. Bains selon la revendication 7, caractérisés en ce que l'additif capable de décomposer l'acide nitreux est sélectionné parmi l'urée et les dérivés de l'urée.
9. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils comprennent, par litre de solution aqueuse,
 - entre 0,5 et 5 moles d'acide chlorhydrique,
 - entre 0,005 et 1 mole d'acide nitrique,
 - entre 0,005 et 1 mole d'acide phosphorique,
 - entre 0,001 et 5 g d'acide hydroxybenzoïque,
 - entre 0,001 et 1 g d'amine,
 - entre 0 et 0,5 mole de l'additif sélectionné parmi l'acide perchlorique et les sels hydrosolubles de l'acide perchlorique,
 - entre 0 et 0,500 g de l'additif capable de décomposer l'acide nitreux.



10. 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'une quelconque des revendications 1 à 9, à une température comprise entre 20°C et la température d'ébullition du bain, pendant un temps compris entre 3 et 12 heures.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on règle la température du bain entre 35 et 50°C.

Patentansprüche

1. Bäder zum chemischen Polieren von Oberflächen aus rostfreiem Stahl, die in wäßriger Lösung ein Gemisch aus Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure sowie eine eventuell substituierte Hydroxybenzoesäure umfassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie pro Liter wäßriger Lösung von 0,5 bis 5 Mol Salzsäure, von 0,005 bis 1 Mol Salpetersäure und von 0,005 bis 1 Mol Phosphorsäure enthalten, und dadurch, daß sie in der wäßrigen Lösung ein wasserlösliches primäres Amin, das mehr als 10 Kohlenstoffatome pro Molekül umfaßt, enthalten.
2. Bäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome desamins zwischen 11 und 20 liegt.
3. Bäder gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein Alkylamin ist, das zwischen 11 und 16 Kohlenstoffatome umfaßt.
4. Bäder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin in der wäßrigen Lösung in einer Menge zwischen 1 und 1000 mg pro Liter der Lösung enthalten ist.
5. Bäder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei sind von Ferricyanidionen und von Ferrocyanidionen.
6. Bäder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der wäßrigen Lösung einen Zusatz, ausgewählt aus der Perchlorsäure und den wasserlöslichen Salzen der Perchlorsäure, enthalten.
7. Bäder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der wäßrigen Lösung einen Zusatz enthalten, der fähig ist, die salpetrige Säure zu zersetzen.
8. Bäder gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz, der fähig ist, die salpetrige Säure zu zersetzen, ausgewählt ist aus Harnstoff und den Derivaten des Harnstoffs.
9. Bäder gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie pro Liter wäßriger Lösung
 - zwischen 0,5 und 5 Mol Salzsäure,
 - zwischen 0,005 und 1 Mol Salpetersäure,
 - zwischen 0,005 und 1 Mol Phosphorsäure,
 - zwischen 0,001 und 5 g Hydroxybenzoesäure,
 - zwischen 0,001 und 1 g Amin,
 - zwischen 0 und 0,5 Mol des aus der Perchlorsäure und den wasserlöslichen Salzen der Perchlorsäure ausgewählten Zusatzes,
 - zwischen 0 und 0,500 g des Zusatzes, der fähig ist, die salpetrige Säure zu zersetzen, enthalten.
10. Verfahren zum Polieren einer Oberfläche aus rostfreiem Stahl, demzufolge man die Oberfläche mit einem chemischen Polierbad entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 9 in Berührung bringt, bei einer Temperatur zwischen 20 °C und der Siedetemperatur des Bads, während eines Zeitraums von 3 bis 12 Stunden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur des Bads zwischen 35 und 50 °C festsetzt.

**Claims**

- 5 1. Baths for the chemical polishing of stainless steel surfaces, comprising, in aqueous solution, a mixture of hydrochloric acid, nitric acid and phosphoric acid, and a substituted or unsubstituted hydroxybenzoic acid characterized in that they contain, per litre of aqueous solution, from 0.5 to 5 moles of hydrochloric acid, from 0.005 to 1 mole of nitric acid and from 0.005 to 1 mole of phosphoric acid, and in that they comprise in the aqueous solution a water-soluble primary amine comprising more than 10 carbon atoms in its molecule.
- 10 2. Baths according to Claim 1, characterized in that the number of carbon atoms in the amine is between 11 and 20.
- 15 3. Baths according to Claim 2, characterized in that the amine is an alkylamine comprising between 11 and 16 carbon atoms.
4. Baths according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the amine is present in the aqueous solution in an amount between 1 and 1,000 mg per litre of solution.
- 20 5. Baths according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that they are free of ferricyanide ions and ferrocyanide ions.
6. Baths according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that they comprise an additive selected from perchloric acid and the water-soluble salts of perchloric acid in the aqueous solution.
- 25 7. Baths according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that they comprise, in the aqueous solution, an additive capable of decomposing nitrous acid,
8. Baths according to Claim 7, characterized in that the additive capable of decomposing nitrous acid is selected from urea and urea derivatives.
- 30 9. Baths according to any one of Claims 1 to 8, characterized in that they comprise, per litre of aqueous solution,
- between 0.5 and 5 moles of hydrochloric acid,
 - between 0.005 and 1 mole of nitric acid,
 - 35 • between 0.005 and 1 mole of phosphoric acid,
 - between 0.001 and 5 g of hydroxybenzoic acid,
 - between 0.001 and 1 g of amine,
 - between 0 and 0.5 mole of the additive selected from perchloric acid and the water-soluble salts of perchloric acid,
 - 40 • between 0 and 0.500 g of the additive capable of decomposing nitrous acid.
10. Process for the polishing of a stainless steel surface, according to which the surface is brought into contact with a bath for chemical polishing according to any one of Claims 1 to 9, at a temperature of between 20°C and the boiling temperature of the bath, for a period of between 3 and 12 hours.
- 45 11. Process according to Claim 10, characterized in that the temperature of the bath is regulated between 35 and 50°C.
- 50
- 55