

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
08.08.90

⑤① Int. Cl.⁵: **C23F 3/06**

②① Numéro de dépôt: **86200920.6**

②② Date de dépôt: **27.05.86**

⑤④ **Bains et procédé pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable.**

③⑩ Priorité: **03.06.85 FR 8508440**

⑦③ Titulaire: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme), Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles(BE)**

④③ Date de publication de la demande:
30.12.86 Bulletin 86/52

⑦② Inventeur: **Tytgat, Daniel, Avenue de Janvier, 23, B-1200 Bruxelles(BE)**
Inventeur: **Lefevre, Pierre, Rue J.B. Serkeyn, 63, B-1090 Bruxelles(BE)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
08.08.90 Bulletin 90/32

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

⑦④ Mandataire: **Anthoine, Paul et al, SOLVAY & Cie Département de la Propriété Industrielle 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles(BE)**

⑤⑥ Documents cités:
EP-A- 0 025 624
FR-A- 1 567 825
FR-A- 2 253 103
FR-A- 2 463 820
GB-A- 2 140 038

EP 0 206 386 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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

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 d'acides minéraux. 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 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-3 709 824, on fournit une composition d'un bain pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, un régulateur de viscosité choisi parmi les polymères hydrosolubles, un surfactant et de l'acide sulfosalicylique à titre d'agent de brillantage. Ce bain de polissage connu s'est révélé très efficace. Il présente toutefois l'inconvénient de contenir plusieurs additifs organiques, qui en grèvent le coût, compliquent sa mise en oeuvre et constituent une source de pollution lors du rejet du bain usé.

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 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 par ailleurs le contrôle du polissage difficile. Ces bains connus sont en outre inopérants pour le polissage de surfaces au contact desquelles le renouvellement du bain est difficile, car il en résulte des modifications brutales des compositions locales du bain. Ils ne sont pas adaptés au polissage d'installations, dans lesquelles l'aire de la surface à polir est très élevée par rapport à l'espace disponible pour le bain, par exemple des échangeurs de chaleur à très grande surface d'échange.

Dans le document FR-A-2463820, on divulgue des bains de polissage chimique comprenant un mélange d'acides chlorhydrique, nitrique et phosphorique et une thiourée. On y enseigne que la thiourée a

pour fonction d'accélérer la vitesse du polissage chimique.

La présente invention a pour but de porter remède aux inconvénients précités des bains de polissage connus, en fournissant des compositions de bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable austénitique, notamment en acier allié au chrome et au nickel, qui évitent la mise en oeuvre de multiples additifs et réalisent des polis d'excellente qualité, spécialement dans le cas où l'aire de la surface à polir est très élevée par rapport à l'espace disponible pour le bain.

L'invention concerne dès lors des bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable, comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique; selon l'invention, les bains comprennent dans la solution aqueuse, des ions complexes ferricyanure et un additif capable de décomposer l'acide nitreux.

Dans les bains selon l'invention, les ions complexes ferricyanure sont des cyanures complexes de formule générale $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$, appelés également hexacyanoferrates (III) (Encyclopedia of Chemical Technology - Kirk Othmer - John Wiley & Sons, Inc. - 1967 - Vol. 12 - pages 25, 26, 31, 32). Ils peuvent être présents dans la solution aqueuse à l'état de tous composés dissous tels que, par exemple, l'acide hexacyanoferrique (III), le ferricyanure d'ammonium et les ferricyanures des métaux alcalins et alcalinoterreux. Des composés préférés sont les ferricyanures des métaux alcalins, le ferricyanure de potassium étant spécialement conseillé.

L'additif capable de décomposer l'acide nitreux a pour fonction de décomposer une partie au moins de l'acide nitreux qui se forme pendant le polissage d'une surface en acier, l'acide nitreux étant la conséquence d'une oxydation d'ions ferreux libérés dans le bain au cours du polissage. En principe, l'additif peut être choisi parmi toutes les substances organiques et inorganiques qui sont capables de décomposer l'acide nitreux en milieu aqueux; il convient de le choisir parmi les substances qui n'attaquent pas l'acier à polir et pour lesquelles les produits de la réaction avec l'acide nitreux n'attaquent pas l'acier à polir. On donne la préférence aux substances qui sont solubles dans la solution aqueuse contenant le mélange d'acides. L'acide sulfamique, l'hydroxylamine, l'hydrazine, le peroxyde d'hydrogène, l'acétone, l'urée et les amines primaires, secondaires et tertiaires sont des exemples de substances utilisables pour l'additif des bains selon l'invention. Les composés azotés constituent une classe de substances spécialement avantageuses pour l'additif des bains selon l'invention; des exemples de composés azotés sont l'urée et ses dérivés, notamment la thiourée et les uréines.

L'urée est un composé azoté préféré, conformément à l'invention.

Dans les bains de polissage chimique selon l'invention, les teneurs respectives en acide phosphorique, en acide chlorhydrique, en acide nitrique et, en ions complexes ferricyanure sont choisies en fonction de la nature du métal traité, de la température de travail et de la durée souhaitée pour le trai-

tement de polissage. La teneur en additif capable de décomposer l'acide nitreux dépend de divers paramètres, tels que la nature dudit additif, les teneurs respectives en acide chlorhydrique, en acide phosphorique, en acide nitrique et en ions complexes ferricyanure, le volume du bain mis en oeuvre, la configuration de la surface métallique à polir et la nature du métal. On a trouvé que, toutes autres choses restant égales, la teneur optimum en additif dans les bains de polissage selon l'invention est proportionnelle à la profondeur d'attaque du bain dans le métal et au rapport entre l'aire de la surface métallique à polir et le volume du bain mis en oeuvre.

D'une manière générale, des bains conformes à l'invention qui conviennent bien pour réaliser le polissage chimique de surfaces en aciers austénitiques inoxydables tels que, par exemple, ceux alliés au chrome et/ou au nickel, en un temps compris entre 2 et 24 heures sont ceux contenant

- entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 8, moles d'acide chlorhydrique par litre,
- entre 0,01 et 2,5, de préférence entre 0,05 et 1,5 mole d'acide phosphorique par litre,
- entre 0,001 et 1,5, de préférence 0,005 et 1, mole d'acide nitrique par litre,
- entre $0,3 \times 10^{-6}$ et $0,3 \times 10^{-2}$, de préférence entre $0,3 \times 10^{-5}$ et $0,3 \times 10^{-3}$ ion-gramme de ferricyanure par litre, et
- une quantité d'additif (exprimée en mole par litre du bain) définie par la relation

$$k \cdot \frac{S}{V} \cdot \Delta e$$

où : S désigne l'aire (exprimée en m²) de la surface métallique à polir;

V désigne le volume (exprimé en m³) du bain mis en oeuvre;

Δe désigne la profondeur moyenne (exprimée en micromètre) d'attaque de la surface métallique à polir par le bain;

k est un facteur de proportionnalité

$$\left(\text{exprimé en } \frac{\text{mole} \cdot \text{m}}{\text{l} \cdot \mu\text{m}} \right)$$

compris entre 10^{-8} et 10^{-2} , de préférence entre 10^{-7} et 10^{-3} .

Des bains spécialement recommandés sont ceux dans lesquels la molarité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 1 et 7, de préférence 2 et 6. Les molarités comprises entre 2,5 et 5 sont les plus avantageuses dans la majorité des applications. Des bains préférés sont ceux dans lesquels la solution aqueuse comprend :

- de l'acide chlorhydrique à raison de 2,5 à 5 moles par litre,
- de l'acide phosphorique à raison de 0,1 à 1 mole par litre,
- de l'acide nitrique à raison de 0,01 à 0,5 mole par litre, et
- du ferricyanure de potassium, à raison de $0,1 \times 10^{-4}$ à $0,2 \times 10^{-3}$ molécule-gramme par litre, et
- de l'urée, à titre d'additif capable de décomposer

l'acide nitreux, en une quantité, exprimée en moles par litre, définie par la relation précitée dans laquelle k est compris entre 10^{-7} et 10^{-4} .

Les bains selon l'invention peuvent éventuellement contenir des additifs habituellement présents dans les bains connus pour le polissage chimique des métaux, tels que, par exemple, des agents tensioactifs, des inhibiteurs de corrosion, des régulateurs de viscosités et des agents de brillantage. Le cas échéant on préfère que les bains contiennent ces additifs en des quantités relatives, par rapport au cyanure complexe, qui n'excèdent pas respectivement :

- 1:3 pondéral, dans le cas d'agents tensioactifs de la classe des chlorures d'alkylpyridinium;
- 1:1 pondéral, dans le cas d'agents tensioactifs de la classe des alkyphénols;
- 1:1 molaire, dans le cas d'épaississants choisis parmi les éthers de cellulose.

Des bains préférés sont ceux qui sont essentiellement exempts de chlorure d'alkylpyridinium, d'alkylphénol et d'éther de cellulose.

Un grand avantage des bains de polissage selon l'invention réside dans leur aptitude, après adaptation des concentrations respectives en leurs constituants, à réaliser des polissages à vitesse d'action modérée, pouvant être répartis sur plusieurs heures, de façon à permettre le polissage uniforme de surfaces de grandes dimensions ou de surfaces difficilement accessibles. Ils sont spécialement bien adaptés au polissage de surfaces métalliques dont l'aire est très grande, comparée à l'espace disponible pour le bain. A titre d'exemple, ils trouvent une application intéressante pour le polissage de surfaces métalliques dont l'aire (exprimée en m²) est au moins égale à 3 fois, de préférence supérieure à 8 fois le volume (exprimé en m³) du bain de polissage qui est à son contact, telles que, par exemple, des échangeurs de chaleur à très grande surface d'échange. Les performances des bains selon l'invention ne sont pas limitées par une valeur maximum du rapport entre l'aire de la surface à polir et le volume du bain mis en oeuvre, ce rapport, exprimé en m⁻¹, pouvant par exemple atteindre 20 et davantage.

Les bains selon l'invention conviennent pour le polissage de toutes surfaces en acier inoxydable austénitique. Ils trouvent une application spécialement avantageuse dans le polissage des aciers inoxydables austénitiques alliés au chrome et au nickel, notamment ceux contenant entre 12 et 26 % de chrome et entre 6 et 22 % de nickel, tels que les aciers 18/8 et 18/10, par exemple.

L'invention concerne dès lors 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.

Dans le procédé selon l'invention, on peut mettre en oeuvre un bain préfabriqué, au contact duquel on met ensuite la surface métallique à polir.

Conformément à une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention, après avoir mis la surface métallique en contact avec le bain, on procède à un ajout additionnel d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux. En variante, on peut procéder à plusieurs ajouts succes-

sifs ou à une addition continue d'acide nitrique et du dit additif, au fur et à mesure de la progression du polissage.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, le bain est réalisé in situ au contact de la surface métallique à polir. A cet effet, on met d'abord la surface métallique en contact avec une solution aqueuse contenant l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique et l'additif capable de décomposer l'acide nitreux, puis on ajoute les ions complexes ferricyanure à la solution, pendant qu'elle est en contact avec la surface métallique. Dans la mise en oeuvre de cette forme d'exécution du procédé selon l'invention, il est avantageux d'attendre que la surface métallique ait subi une attaque substantielle par la solution d'acides, avant d'y ajouter les ions ferricyanure; en pratique, on peut avantageusement régler l'intervalle de temps entre le moment où on met la surface à polir en contact avec la solution aqueuse et le moment où on ajoute les ions complexes ferricyanure à ladite solution, de manière qu'il y corresponde une attaque de la surface par la solution, d'une profondeur comprise entre 0,1 et 6 micromètres, de préférence entre 0,5 et 4 micromètres. En variante, après avoir ajouté les ions complexes ferricyanure à la solution, on peut procéder à des ajouts additionnels d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux, comme exposé plus haut.

Dans le procédé selon l'invention, 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 des corrosions locales risquent d'apparaître sur la surface, à moins de procéder à un ajout complémentaire d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux, conformément à la forme d'exécution particulière du procédé, décrite plus haut. Le temps de contact optimum de la surface à polir avec le bain ou l'importance de l'ajout complémentaire d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux dépendent de nombreux paramètres tels que la composition de l'acier de la surface à polir, la configuration et la rugosité initiale de celle-ci, la composition du bain, la température de travail, la turbulence éventuelle du bain au contact de la surface, le rapport entre l'aire de la surface métallique à polir et le volume du bain mis en oeuvre; il doit être déterminé dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

L'invention va être explicitée par les exemples dont la description va suivre.

Exemple 1

Une plaque de 20 m² d'aire, en acier inoxydable de nuance ASTM-316L (acier allié au chrome (16,0 à 18,0 %), au nickel (10,0 à 14,0 %) et au molybdène (2,0 à 3,0 %)) a été immergée dans 1 m³ d'un bain contenant, par litre :

- 2,7 moles d'acide chlorhydrique,
- 0,3 mole d'acide phosphorique,
- 0,06 mole d'acide nitrique,
- 30 mg de ferricyanure de potassium.

Immédiatement après l'immersion de la plaque dans le bain, on a procédé à une addition continue d'une solution aqueuse d'acide nitrique à raison de 0,50 mole d'acide nitrique par heure. On a par ailleurs opéré deux ajouts successifs de 2 kg d'urée, respectivement après 4 heures et 6 heures de traitement. A l'issue de 8 heures de traitement, on a mesuré une profondeur moyenne d'attaque de la plaque par le bain de 108 micromètres. A ce moment, la plaque a été extraite du bain, lavée à l'eau déminéralisée et séchée. Elle présentait un aspect lisse et brillant.

Exemple 2

Une plaque de 427 cm² d'aire, en acier inoxydable de nuance ASTM-304L (acier allié au chrome (18,0 à 20,0%) et au nickel (8,0 à 12,0 %)) a été immergée dans 935 cm³ d'un bain à 55°C, contenant, par litre :

- 4,5 moles d'acide chlorhydrique,
- 0,6 mole d'acide phosphorique,
- 0,03 mole d'acide nitrique,
- 100 mg de ferricyanure de potassium.

Toutes les 90 minutes, on a ajouté au bain 0,03 g d'acide nitrique par litre du bain et 1,4 g d'urée par litre du bain. A l'issue de 7 heures de traitement on a mesuré une profondeur moyenne d'attaque du métal par le bain égale à 117 micromètres. A ce moment, la plaque a été extraite du bain, lavée à l'eau et séchée. Elle présentait un aspect lisse et brillant.

Revendications

1. Bains pour le polissage chimique de surfaces en acier inoxydable comprenant, en solution aqueuse, un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique, caractérisés en ce qu'ils comprennent, dans la solution aqueuse, des ions complexes ferricyanure et un additif capable de décompenser l'acide nitreux.

2. Bains selon la revendication 1, caractérisés en ce que les ions complexes ferricyanure sont présents à l'état de ferricyanure de potassium et l'additif est sélectionné parmi l'urée et les dérivés de l'urée.

3. Bains selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend

- entre 0,5 et 10 moles d'acide chlorhydrique par litre,
- entre 0,01 et 2,5 mole d'acide phosphorique par litre,
- entre 0,001 et 1,5 mole d'acide nitrique par litre,
- entre $0,3 \times 10^{-6}$ et $0,3 \times 10^{-2}$ ion-gramme de ferricyanure par litre et
- une quantité d'additif (exprimée en mole par litre du bain) comprise entre 10^{-8} et 10^{-2} fois le produit $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$,

dans lequel:

S désigne l'aire (exprimée en m²) de la surface métallique à polir;

V désigne le volume (exprimé en m³) du bain mis en oeuvre;

Δe désigne la profondeur moyenne (exprimée en micromètres) d'attaque de la surface métallique à polir par le bain.

4. Bains selon la revendication 3, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend

- entre 1 et 8 moles d'acide chlorhydrique par litre,
- entre 0,5 et 1,5 mole d'acide phosphorique par litre,
- entre 0,005 et 1 mole d'acide nitrique par litre,
- entre $0,3 \times 10^{-5}$ et $0,3 \times 10^{-3}$ ion-gramme de ferricyanure par litre, et
- une quantité d'additif (exprimée en mole par litre du bain) comprise entre 10^{-7} et 10^{-3} fois le produit $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$ précité.

5. Bains selon la revendication 4, caractérisés en ce que la solution aqueuse comprend:

entre 2,5 et 5 moles d'acide chlorhydrique par litre, entre 0,1 et 1 mole d'acide phosphorhydrique par litre,

entre 0,1 et 0,5 mole d'acide nitrique par litre, entre $0,1 \times 10^{-4}$ et $0,2 \times 10^{-3}$ molécule-gramme de ferricyanure de potassium par litre, et

à titre d'additif capable de décomposer l'acide nitreux, de l'urée en une quantité, exprimée en moles par litre, comprise entre 10^{-7} et 10^{-4} fois le produit $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$ précité.

6. Bains selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la molarité globale du mélange d'acides dans la solution aqueuse est comprise entre 2 et 6.

7. Procédé pour le polissage d'une surface en acier inoxydable, selon lequel on met la surface en contact avec un bain de polissage chimique, caractérisé en ce qu'on met en œuvre un bain conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on met d'abord la surface en contact avec une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et un additif capable de décomposer l'acide nitreux, puis on ajoute des ions complexes ferricyanure à la solution.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'intervalle de temps entre le moment où on met la surface en contact avec la solution et le moment où on ajoute les ions complexes ferricyanure à la solution, est réglé de manière qu'il y corresponde une attaque de la surface par la solution, d'une profondeur comprise entre 0,1 et 6 micromètres.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que, pendant que la surface en acier est en contact avec le bain, on ajoute à celui-ci un complément d'acide nitrique et d'additif capable de décomposer l'acide nitreux.

Claims

1. Baths for chemical polishing of stainless steel surfaces, comprising, in aqueous solution, a mixture of hydrochloric acid, phosphoric acid, and nitric acid, which are characterized in that they comprise, in the aqueous solution, ferricyanide complex ions and an additive capable of decomposing nitrous acid.

2. Baths according to Claim 1, characterized in that the ferricyanide complex ions are present in the form of potassium ferricyanide and the additive is chosen from urea and urea derivatives.

3. Baths according to Claim 1 or 2, characterized in that the aqueous solution comprises

between 0.5 and 10 moles of hydrochloric acid per litre,

between 0.01 and 2.5 moles of phosphoric acid per litre,

between 0.001 and 1.5 moles of nitric acid per litre,

between 0.3×10^{-6} and 0.3×10^{-2} gram-ions of ferricyanide per litre, and

a quantity of additive (expressed in moles per litre of bath) of between 10^{-8} and 10^{-2} times the product $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$,

in which:

S denotes the area (expressed in m^2) of the metal surface to be polished;

V denotes the volume (expressed in m^3) of the bath employed;

Δe denotes the mean depth (expressed in micrometres) of attack by the bath on the metal surface to be polished.

4. Baths according to Claim 3, characterized in that the aqueous solution comprises

between 1 and 8 moles of hydrochloric acid per litre,

between 0.05 and 1.5 moles of phosphoric acid per litre,

between 0.005 and 1 mole of nitric acid per litre,

between 0.3×10^{-5} and 0.3×10^{-3} gram-ions of ferricyanide per litre, and

a quantity of additive (expressed in moles per litre of bath) of between 10^{-7} and 10^{-3} times the abovementioned product $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$.

5. Baths according to Claim 4, characterized in that the aqueous solution comprises:

between 2.5 and 5 moles of hydrochloric acid per litre,

between 0.1 and 1 mole of phosphoric acid per litre, between 0.01 and 0.5 moles of nitric acid per litre,

between 0.1×10^{-4} and 0.2×10^{-3} gram-molecules of potassium ferricyanide per litre, and

as an additive capable of decomposing nitrous acid, urea in a quantity, expressed in moles per litre, between 10^{-7} and 10^{-4} times the abovementioned product $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$.

6. Baths according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the overall molarity of the mixture of acids in the aqueous solution is between 2 and 6.

7. Process for polishing a stainless steel surface, according to which the surface is placed in contact with a chemical polishing bath, characterized in that a bath according to any one of Claims 1 to 6 is employed.

8. Process according to Claim 7, characterized in that the surface is first placed in contact with an aqueous solution containing hydrochloric acid, phosphoric acid, nitric acid and an additive capable of decomposing nitrous acid, and then ferricyanide complex ions are added to the solution.

9. Process according to Claim 8, characterized in that the time period between the time when the surface is placed in contact with the solution and the time when the ferricyanide complex ions are added to the solution is adjusted so that it corresponds to

an attack by the solution on the surface to a depth of between 0.1 and 6 micrometers.

10. Process according to any one of Claims 7 to 9, characterized in that, while the steel surface is in contact with the bath, supplementary nitric acid and additive capable of decomposing nitrous acid are added to the latter.

Patentansprüche

1. Bäder zum chemischen Polieren von Oberflächen aus rostfreiem Stahl, umfassend in wäßriger Lösung eine Mischung aus Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der wäßrigen Lösung Ferricyanid-Komplex-Ionen und einen Zusatzstoff umfassen, der zur Zersetzung der salpetrigen Säure fähig ist.

2. Bäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ferricyanid-Komplex-Ionen anwesend sind als Kaliumferricyanid und der Zusatzstoff ausgewählt ist unter Harnstoff und den Harnstoffderivaten.

3. Bäder nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung

– zwischen 0,5 und 10 Mol Salzsäure pro Liter,
– zwischen 0,01 und 2,5 Mol Phosphorsäure pro Liter,

– zwischen 0,001 und 1,5 Mol Salpetersäure pro Liter,

– zwischen $0,3 \times 10^{-6}$ und $0,3 \times 10^{-2}$ Gramm-Ion Ferricyanid pro Liter und

– eine Menge an Zusatzstoff (ausgedrückt in Mol pro Liter des Bades) umfaßt, die der 10^{-8} bis 10^{-2} -fachen Menge des Produkts $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$ entspricht, bei dem

S die Fläche (ausgedrückt in m^2) der zu polierenden metallischen Oberfläche beschreibt,
V das Volumen (ausgedrückt in m^3) des eingesetzten Bades

Δe die mittlere Angriffstiefe (ausgedrückt in Mikrometer) der durch das Bad zu polierenden metallischen Oberfläche beschreibt.

4. Bäder nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung

– zwischen 1 und 8 Mol Salzsäure pro Liter,
– zwischen 0,05 und 1,5 Mol Phosphorsäure pro Liter,

– zwischen 0,005 und 1 Mol Salpetersäure pro Liter,

– zwischen $0,3 \times 10^{-5}$ und $0,3 \times 10^{-3}$ Gramm-Ion Ferricyanid pro Liter und

– eine Menge an Zusatzstoff (ausgedrückt in Mol pro Liter des Bades) umfaßt, die der 10^{-7} bis 10^{-3} -fachen Menge des vorhergenannten Produkts $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$ entspricht.

5. Bäder nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung

– zwischen 2,5 und 5 Mol Salzsäure pro Liter,
– zwischen 0,1 und 1 Mol Phosphorsäure pro Liter,

– zwischen 0,01 und 0,5 Mol Salpetersäure pro Liter,

– zwischen $0,1 \times 10^{-4}$ und $0,2 \times 10^{-3}$ Gramm-Molekül Kaliumferricyanid pro Liter und

– als Zusatzstoff, der zur Zersetzung der salpe-

trigen Säure fähig ist, Harnstoff in einer Menge, ausgedrückt in Mol pro Liter umfaßt, die der 10^{-7} bis 10^{-4} -fachen Menge des vorhergenannten Produktes $V^{-1} \cdot S \cdot \Delta e$ entspricht.

6. Bäder nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmolarität der Säuremischung in der wäßrigen Lösung zwischen 2 und 6 beträgt.

7. Verfahren zum Polieren einer Oberfläche aus rostfreiem Stahl, gemäß dem man die Oberfläche mit einem chemischen Polierbad in Kontakt bringt, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 6 einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst die Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und einen Zusatzstoff, der zur Zersetzung der salpetrigen Säure fähig ist, in Kontakt bringt und dann Ferricyanid-Komplex-Ionen der Lösung zufügt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeitintervall zwischen dem Moment, in dem man die Oberfläche mit der Lösung in Kontakt bringt und dem Moment, in dem man die Ferricyanid-Komplex-Ionen der Lösung zufügt, derart geregelt ist, daß diesem eine Angriffstiefe der Oberfläche durch die Lösung zwischen 0,1 und 6 Mikrometer entspricht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man, während die Oberfläche aus Stahl mit dem Bad in Kontakt ist, diesem eine Salpetersäure-Zugabe und einen Zusatzstoff, der zur Zersetzung der salpetrigen Säure fähig ist, zufügt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65