

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80105909.8

51 Int. Cl.³: **C 23 G 1/02**

22 Anmeldetag: 30.09.80

30 Priorität: 19.10.79 DE 2942282

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.81 Patentblatt 81/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: VACUUMSCHMELZE GMBH
Bereich Verträge und Patente Grüner Weg 37 Postfach
2253
D-6450 Hanau 1(DE)

72 Erfinder: Egold, Peter
Gründastrasse 7
D-6456 Langenselbold(DE)

72 Erfinder: Grendel, Kurt, Dr.
Kantstrasse 20
D-8755 Alzenau(DE)

54 Verfahren zur Entzunderung der Oberfläche von metallischen Werkstoffen.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entzunderung der Oberfläche von metallischen Werkstoffen mit einer sauren Beizlösung.

Zur Vermeidung bzw. Verringerung von Materialverlusten und zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit wird die Werkstoffoberfläche kurzzeitig mit einem Gemisch von Ortho- und Diphosphorsäure bei einer Temperatur von etwa 90 bis 300°C in Kontakt gebracht. In Abhängigkeit von der Konzentration der Beizlösung an Diphosphorsäure und der gewählten Temperatur sind Behandlungszeiten von 5 bis 20 sec vorgesehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vornehmlich für die Entzunderung von Oberflächen berylliumhaltiger Legierungen, insbesondere berylliumhaltiger Kupfer- und Nickellegierungen, bzw. für die daraus hergestellten Bänder oder Fertigteile.

EP 0 027 574 A1

VACUUMSCHMELZE GMBH
Hanau

Unser Zeichen
VP 79 P 9557

5 Verfahren zur Entzunderung der Oberfläche von
metallischen Werkstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entzunderung der
Oberfläche von metallischen Werkstoffen mit einer sauren
10 Beizlösung.

Bekanntlich müssen in der Regel die sich auf der Oberfläche
von metallischen Erzeugnissen bei der Wärmebehandlung bilden-
den Oxidschichten entfernt werden, ehe die Erzeugnisse einer
15 weiteren Verarbeitung unterzogen werden können. Die Erzeugnisse,
beispielsweise Halbzeuge wie Bänder, Drähte oder Rohre
beziehungsweise Fertigteile, wie ausgehärtete Federn, werden
daher einer Beizbehandlung unterzogen, wobei es häufig darauf
ankommt, lediglich die Oxidhaut, die sogenannte Zunderschicht,
20 zu entfernen, ohne daß die darunterliegende Schicht des
Metalls oder der Metallegierung angegriffen wird.

18. 10. 1979 Ge/Ha

Nun haben aber Beizlösungen, die den Zunder entfernen, oft den Nachteil, in mehr oder minder starkem Maße auch die nichtoxidierte Schicht der Erzeugnisse anzugreifen. Dies führt zu erheblichen Materialverlusten des Grundmaterials häufig
5 verbunden mit einer Aufrauung von dessen Oberfläche, insbesondere wenn die Metalloxide in der Beizlösung nur schwer löslich sind und der Oxidbelag erst nach Anlösung des Grundmaterials entfernt werden kann.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entzunderung der Oberfläche von metallischen Werkstoffen derart auszugestalten, daß kein oder nur noch ein sehr geringer Materialverlust auftritt. Gleichzeitig soll dabei die Oberflächenbeschaffenheit verbessert werden.

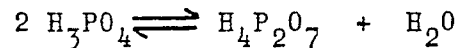
15

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Werkstoffoberfläche mit einem Gemisch aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure bei einer Temperatur von etwa 90 bis 300°C für einen Zeitraum von 5 bis 20 sec in Kontakt gebracht wird.

20

Gegenüber den bisher bekannten Beizverfahren unterscheidet sich das Verfahren gemäß der Erfindung insbesondere dadurch, daß die Entzunderungsbehandlung bei einer relativ hohen Temperatur durchgeführt wird und daher die Reaktionszeit der Werkstoffoberfläche mit der Beizlösung relativ kurz gewählt werden
25 kann. Dies führt dazu, daß elektronegative metallische Werkstoffe, die gegenüber Wasserstoff edler sind, wie z. B. Kupfer oder Silber, von der Beizlösung nicht oder in einem nur sehr geringem Maße angegriffen werden. Bei elektropositiven
30 metallischen Werkstoffen, die also unedler als Wasserstoff sind, ist der Angriff auf das Grundmaterial infolge der kurzen Behandlungszeit erheblich geringer als bei den bisher bekannten Verfahren.

Die Beizgeschwindigkeit, d. h. die Zeit, die notwendig ist, die Metalloxide von der Werkstoffoberfläche abzulösen, hängt wesentlich von der gewählten Konzentration der Beizlösung an Diphosphorsäure und von der gewählten Temperatur ab, bei der die Beizlösung mit der verzünderten Werkstoffoberfläche in Kontakt gebracht wird. Und zwar steigt die Beizgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur und wachsendem Diphosphorsäureanteil an. Die Endkonzentration des Diphosphorsäureanteils innerhalb der Beizlösung ist dabei entsprechend der Gleichgewichtsreaktion



ebenfalls temperaturabhängig. Bei Temperaturen oberhalb 42°C beginnt sich H₂O abzuspalten und verdampft bei höherer Temperatur aus der Beizlösung. Bei 220°C stehen z. B. nach genügend langer Erwärmung der Beizlösung etwa 70 Gew.-% H₄P₂O₇ mit 30 Gew.-% H₃PO₄ im Gleichgewicht. Eine Beizlösung aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure kann nun entweder dadurch erhalten werden, daß handelsübliche sogenannte "thermische" Phosphorsäure (85%ige wässrige H₃PO₄-Lösung) erhitzt wird, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist und sich die jeweils gewünschte Diphosphorsäure-Konzentration eingestellt hat. Es können aber auch entsprechende Anteile an Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure direkt zum jeweils gewünschten Verhältnis gemischt werden.

25

Die Entzunderungsbehandlung mit einer Beizlösung aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure kann vorteilhaft derart vorgenommen werden, daß die Beizlösung auf mindestens 120°C erhitzt und dann mit der Werkstoffoberfläche kurzzeitig, beispielsweise einige sec in Kontakt gebracht wird. Band- oder drahtförmiges Material kann dabei beispielsweise im kontinuierlichen Verfahren entzündert werden, wobei das Material ein entsprechend zusammengesetztes Beizbad durchläuft.

30

Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auch derart durchgeführt werden, daß zunächst die Werkstoffoberfläche des zu beizenden Materials auf die Behandlungstemperatur erhitzt wird und erst dann mit der Beizlösung aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure in Kontakt gebracht wird, wobei sich die Beizlösung während dieser Behandlung entsprechend erwärmt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich herausgestellt, das erfindungsgemäße Verfahren auf berylliumhaltige Legierungen, beziehungsweise auf daraus hergestellte Bänder oder Fertigteile anzuwenden, da insbesondere beim Glühen dieser Erzeugnisse auch unter Schutzgas, z. B. im Wasserstoffstrom, das nahezu in allen bekannten Beizlösungen unlösliche Berylliumoxid auf der Werkstoffoberfläche entsteht. Besonders günstige Ergebnisse in Bezug auf den Materialverlust konnten bei Kupferbasislegierungen mit etwa 0,3 bis 2 % Berylliumanteil gefunden werden, da hierbei lediglich das Berylliumoxid durch die Beizlösung gelöst und das Grundmaterial nicht angegriffen wird. Ferner wies das bevorzugte Material auch eine erheblich bessere Oberflächenqualität auf, insbesondere keine Aufrauung der Oberfläche.

Anhand von zwei Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

Nach der Aushärtungsbehandlung eines Bandes aus CuBe 1,7, einer Kupfer-Beryllium-Legierung mit 1,7 Gew.% Beryllium, weist die Oberfläche dieses Bandes eine geschlossene Schicht aus Berylliumoxid in einer Stärke von etwa 50 nm auf. Zur Entfernung dieser Oxidschicht wird die Bandoberfläche im Durchlauf mit einer auf 180°C erhitzten Beizlösung aus einem Gemisch von

Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure behandelt. Die Beizlösung enthält bei dieser Temperatur etwa 30 % Diphosphorsäureanteil. Nach etwa 5 sec Behandlungsdauer weist das Band eine blanke Oberfläche auf, ohne daß Materialabtragungen des Grundmaterials stattgefunden haben. Anschließend wird das Band in Wasser gespült und in einem weiteren Bad durch kurzzeitiges Tauchen in eine 2 %ige Chromsäurelösung passiviert. Hiernach wird das Band erneut gespült und dann getrocknet. Im Falle einer weiteren Oberflächenbearbeitung, beispielsweise einer galvanischen Behandlung, entfällt selbstverständlich das Passivieren.

Beispiel 2

Ein Band aus einer aushärtbaren Federlegierung auf Nickelbasis, die etwa 2 Gew. % Beryllium enthält, weist nach einer Durchlaufglühung im Wasserstoffstrom eine geschlossene Berylliumoxidschicht in einer Stärke von etwa 60 nm auf. Zur Beseitigung dieser Oxidschicht wird die Bandoberfläche mit einer auf 180°C erhitzten Beizlösung aus einem Gemisch von Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure behandelt. Die Behandlungszeit beträgt hierbei etwa 5 sec. Anschließend wird die Bandoberfläche in Wasser gespült und getrocknet. Das Band weist nach dieser Behandlung ebenfalls eine reine und stark glänzende Oberfläche auf.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise auch so durchgeführt werden, daß das zu beizende Material mit der Beizlösung besprüht wird. Dies hat den Vorteil, daß das sonst für die Entzunderungsbehandlung notwendige Beizgefäß, das normalerweise aus einer metallischen Wanne besteht, die gegen den Angriff der heißen Säure mit einer Polytetrafluoräthylenauskleidung geschützt ist, entfallen kann. Ferner hat der

30

äußerst geringfügige Angriff der Beizlösung auf das Grundmaterial noch den Vorteil, daß beispielsweise auch fertige ausgehärtete Federn aus hochwertigen Federwerkstoffen gefahrlos einer Entzunderungsbehandlung unterzogen werden können, 5 ohne daß ein nachteiliger Einfluß auf die Dimension, beziehungsweise die mechanischen Eigenschaften der Federn befürchtet werden muß.

VP 79 P 9557

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entzunderung der Oberfläche von metallischen Werkstoffen mit einer sauren Beizlösung, d a d u r c h g e -
5 k e n n z e i c h n e t, daß die Werkstoffoberfläche mit einem Gemisch aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure bei einer Temperatur von etwa 90 bis 300°C für einen Zeitraum von 5 bis 20 sec in Kontakt gebracht wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß die Werkstoffoberfläche mit einem auf mindestens 120°C erhitzten Gemisch aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure in Kontakt gebracht wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß die Werkstoffoberfläche erhitzt und mit einem Gemisch aus Orthophosphorsäure und Diphosphorsäure derart in Kontakt gebracht wird, daß sich das Gemisch während der Behandlungszeit auf die erforderliche Temperatur erwärmt.
- 20 4. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3 auf die Entzunderung der Oberfläche von berylliumhaltigen Legierungen.
- 25 5. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 4 auf Kupfer-Basis-Legierungen mit etwa 0,3 bis 2 % Berylliumanteil.
6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 4 auf Nickel-Basis-Legierungen mit etwa 0,3 bis 2 % Berylliumanteil.

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0027574

Nummer der Anmeldung
EP 80105909.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>DE - A1 - 2 427 601</u> (FUJI PHOTO FILM CO.)</p> <p>+ Ansprüche +</p> <p>--</p>	1	C 23 G 1/02
	<p><u>CH - A - 315 272</u> (BUDENHEIM AG.)</p> <p>+ Ansprüche +</p> <p>--</p>	1	
	<p><u>FR - A - 2 172 071</u> (SOC. CONTINENTALE PARKER)</p> <p>+ Ansprüche +</p> <p>--</p>	1	
	<p><u>US - A - 3 382 110</u> (LOZANO)</p> <p>+ Spalte 6; Ansprüche +</p> <p>--</p>	1	C 23 G
	<p><u>US - A - 2 834 659</u> (MATHRE U. SOWARDS)</p> <p>+ Gesamt +</p> <p>--</p>	1	
	<p><u>US - A - 2 383 434</u> (LE ROY HOVIS)</p> <p>+ Gesamt +</p> <p>----</p>	1,4,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	17-12-1980	SLAMA	