



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer : **91890156.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25F 1/06**

⑳ Anmeldetag : **17.07.91**

③① Priorität : **27.07.90 AT 1579/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
19.02.92 Patentblatt 92/08

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder :
**ANDRITZ-Patentverwaltungs-Gesellschaft
m.b.H.
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz (AT)**

⑦② Erfinder : **Maresch, Gerald, Dr. Dipl.-Ing.
Johann Straussgasse 41-47
A-2340 Baden (AT)**
Erfinder : **Mahr, Erich
Kressgasse 4
A-3002 Purkersdorf (AT)**

⑦④ Vertreter : **Köhler-Pavlik, Johann, Dipl.-Ing. et
al
Margaretenplatz 5
A-1050 Wien (AT)**

⑤④ **Verfahren zum Beizen von Edelstahl.**

⑤⑦ Verfahren zum Beizen von Edelstahl, vorzugsweise von Edelstahl-Warmband, bei welchem der Edelstahl einer Beize mit Neutralelektrolyt, sowie einer Nachbehandlung mit Mischsäure, Salpetersäure oder einer Mischung von Eisenfluorid und Flußsäure unterzogen wird, wobei der Beize mit Neutralelektrolyt eine Vorbehandlung mit Schwefelsäure vorangeht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beizen von Edelstahl, vorzugsweise von Edelstahl-Warmband, bei welchem der Edelstahl einer Beize mit Neutralelektrolyt, sowie einer Nachbehandlung mit Mischsäure, Salpetersäure oder einer Mischung von Eisenfluorid und Flußsäure unterzogen wird.

5 In der edelstahlerzeugenden Industrie haben sich in den letzten Jahren Verfahren zum Beizen von Edelstahl nach dem Neutralelektrolytprozeß vermehrt durchgesetzt. Wie beispielsweise in der AT-PS 252685 beschrieben ist, wird das Material hierbei in wässrigen Lösungen neutraler Alkalisalze von Mineralsäuren und anschließend in wässrigen Lösungen von Mineralsäuren, vorzugsweise Schwefelsäure, gebeizt, wobei beide
10 Behandlungsstufen elektrolytisch, d.h. unter Stromanwendung erfolgen. Als Neutralelektrolyt kommt vorzugsweise eine wässrige Natriumsulfatlösung zur Anwendung und die Stromdichten liegen im Bereich zwischen 5 und 15 A/dm². Höhere Stromdichten sind prinzipiell möglich, werden aber wegen der höheren benötigten Spannung durch die schlechte Leitfähigkeit des Edelstahls nicht angewandt. Wie aus der AT-PS 387406 bekannt ist, kann die anschließende Nachbehandlung in der Säure, hier vorzugsweise Mischsäure, stromlos durchgeführt werden. Der Ausdruck Mischsäure umfaßt vorzugsweise eine Mischung von Salpetersäure und Flußsäure. Ein Beizen unter Strom in Mischsäure ist wegen der Probleme mit dem Elektrodenmaterial, das gegen
15 Strom und gegen die Säure beständig sein soll, nicht üblich.

Trotz der guten Wirkung dieser bekannten Verfahren in Bezug auf den Beizeffekt, hat es sich als nachteilig herausgestellt, daß diese Verfahren eine relativ lange Behandlungszeit benötigen. Beispielsweise beträgt die Beizzeit in Neutralelektrolyt und Mischsäure für etwa 3 mm dickes Edelstahl-Warmband etwa 120 sec. Für 6 mm starkes Edelstahl-Warmband etwa 240 sec. und für ferritisches Warmband der Qualität AISI 430 sogar bis
20 270 sec., sodaß im Zuge einer schnelleren und rationelleren Produktion die Forderung nach kürzeren Beizverfahren bestehen blieb.

Die japanische Patentanmeldung Nr. 55 - 50 468 beschreibt ein rein chemisches Verfahren zum Beizen von chromhaltigem Edelstahl. Dabei wird jeweils stromlos vorerst in Salzsäure oder Schwefelsäure gebeizt und anschließend zum Erzielen eines besonderen Weißgrades mit Fe(NO₃)₃, mit Fe₂(SO₄)₃ oder (NH₄)₂S₂O₈-
25 Lösung nachbehandelt. Die Entfernung des Zunders und die Erzielung einer blanken, weißen Oberfläche wird dabei ohne Strom und nur durch die oxydierende Nachbehandlung mit Salzen von dreiwertigem Eisen bzw. mit Persulfaten erzielt. Das angesprochene Verfahren ist jedoch nur bei ferritischem Edelstahl durchführbar, da austenitische Edelstähle zwar auch Chrom enthalten, wegen des zusätzlichen Legierungselementes Nickel der Zunder aber ganz anders aufgebaut ist und allein durch diese beschriebene Beizmethode nicht entfernt werden kann.
30

Die Aufgabe der Erfindung ist daher ein Verfahren der eingangs erwähnten Art, bei welchem unter Beibehaltung oder sogar Steigerung des guten bislang erzielten Beizeffektes gleichzeitig eine Verkürzung der Behandlungsdauer erreicht werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Beize mit Neutralelektrolyt eine Vorbehandlung mit Schwefelsäure vorangeht.
35

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die Vorbehandlung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von 60 bis 95°C, vorzugsweise zwischen 75 und 85°C.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung beträgt die Konzentration der Schwefelsäure zwischen 200 und 500 g/l, vorzugsweise zwischen 300 und 400 g/l.

40 Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung beträgt die Vorbehandlung mit Schwefelsäure zwischen 5 und 30% der Gesamtbehandlungszeit, sowie die Beize in Neutralelektrolyt zwischen 25 und 50% der gesamten Behandlungszeit.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen dreistufigen Beizverfahrens liegt darin, daß es sowohl für austenitische (AISI 304 und 316) als auch für ferritische Edelstahl-Qualitäten (AISI 430) anwendbar ist und bei beiden
45 Edstahlqualitäten eine starke Verkürzung der Beizzeit eintritt.

Durch die erfindungsgemäße kurze Vorbehandlung des Edelstahls mit vorzugsweise verdünnter Schwefelsäure vor dem Eintritt in den Neutralelektrolyt kann die Beizzeit im Neutralelektrolyt sowie in der anschließenden Mischsäure verkürzt werden, wodurch in den bestehenden Anlagen bei gleichem Platzbedarf eine wesentliche Leistungssteigerung erzielt wird. Andererseits können neu konzipierte Anlagen bei gleicher Leistung wie bestehende Anlagen weitaus geringer dimensioniert und daher wirtschaftlich günstiger und kostensparender ausgelegt werden.
50

Wie bei den herkömmlichen Beizverfahren kann auch im erfindungsgemäßen Verfahren der Beizeffekt durch Bürsten des gebeizten Materials zwischen den einzelnen Behandlungen verbessert werden.

Das Bürsten kann dabei entweder zwischen der Vorbehandlung mit Schwefelsäure und der Neutralelektrolytbeize, zwischen Neutralelektrolytbeize und der Nachbehandlung in Mischsäure oder bei beiden Gelegenheiten sowie in der Spülung nach der Behandlung mit Mischsäure erfolgen. Dieses Bürsten hat keinen Einfluß auf die Beizzeit, verringert aber den Säureverbrauch, da lose anhaftender Zunder entfernt wird.
55

Die Erfindung soll nun anhand einiger nicht einschränkender Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein Edelstahl-Warmband der Qualität AISI 304, 3,1 mm dick, wurde vorerst in Schwefelsäure, mit einer Konzentration von 350g/l bei einer Temperatur von 85°C, und anschließend in Mischsäure mit einer Konzentration von 25g/l HF und 150 g/l HNO₃, bei einer Temperatur von 55°C, gebeizt, wobei die Beizezeit insgesamt 180 sec. und das Verhältnis der Beizezeiten 2 : 1 betrug. Bei Verwendung von Neutralelektrolyt, hier Na₂SO₄ mit einer Konzentration von 150 g/l, anstatt Schwefelsäure sowie anschließender Mischsäurenachbehandlung, mit denselben Parametern wie oben, konnte die Beizezeit auf 120 sec. verringert werden, wobei das Verhältnis der Behandlungszeiten nun 1 : 1 war. Die Polarisierung des Bandes wechselte von anodisch, mit einer Stromdichte von 10A/dm², auf kathodisch, mit 20A/dm², und anschließend wieder auf anodisch mit 10A/dm². Die Temperatur der Neutralelektrolyten betrug 80°C. Nach Einbau einer Schwefelsäurevorbehandlungsstufe konnte die anschließende Beizdauer im Neutralelektrolyt verkürzt und die Gesamtbeizezeit auf insgesamt 90 sec. verringert werden, wobei das Verhältnis der Beizezeiten in den einzelnen Stufen nunmehr 1 : 2 : 4 betrug. Die Konzentrationen und Temperaturen entsprachen auch beim erfindungsgemäßen Verfahren den oben angeführten Werten.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Edelstahl-Warmband der Qualität AISI 316 L, 6 mm stark, wurde den gleichen drei Beizverfahren wie im Ausführungsbeispiel 1, mit den gleichen Verfahrensparametern, unterworfen. Hier konnte die Beizezeit von 360 sec. in Schwefelsäure und Mischsäure auf 240 sec. in Neutralelektrolyt und Mischsäure sowie weiters auf 140 sec. bei Vorbehandlung mit Schwefelsäurebeize mit Neutralelektrolyt und Nachbehandlung mit Mischsäure verkürzt werden.

Ausführungsbeispiel 3:

Bei einem ferritischen Warmband der Qualität AISI 430 betragen die Beizezeiten für die ersten beiden Beizverfahren entsprechend den zuvor genannten Ausführungsbeispielen jeweils etwa 270 sec. Bei zusätzlicher Vorbehandlung mit Schwefelsäure vor der Neutralelektrolytbeize konnte eine Verringerung der Behandlungszeit auf 210 sec. erzielt werden.

Beim Vergleich der Proben aus den drei angewendeten Beizverfahren konnte festgestellt werden, daß die Oberflächen optisch den gleichen Reflexionsgrad aufwiesen, einwandfrei gebeizt und zunderfrei waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen von Edelstahl, vorzugsweise von Edelstahl-Warmband, bei welchem der Edelstahl einer Beize mit Neutralelektrolyt, sowie einer Nachbehandlung mit Mischsäure, Salpetersäure oder einer Mischung von Eisenfluorid (FeF₃) und Flußsäure unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Beize mit Neutralelektrolyt eine Vorbehandlung mit Schwefelsäure vorangeht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von 60 bis 95°C, vorzugsweise zwischen 75 und 85°C, erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Schwefelsäure zwischen 200 und 500 g/l, vorzugsweise zwischen 300 und 400 g/l, beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Vorbehandlung mit Schwefelsäure und der Beize mit Neutralelektrolyt und bzw. oder zwischen der Beize mit Neutralelektrolyt und der Nachbehandlung mit Säuren das Band gebürstet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung mit Schwefelsäure zwischen 5 und 30% der gesamten Behandlungszeit sowie die Beize mit Neutralelektrolyt zwischen 25 und 50% der gesamten Behandlungszeit beträgt.