



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 763 609 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.03.1997 Patentblatt 1997/12

(51) Int. Cl.⁶: C25F 1/06, C25F 7/00

(21) Anmeldenummer: 96250179.7

(22) Anmeldetag: 19.08.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FI FR IT SE

(30) Priorität: 15.09.1995 DE 19535844
26.09.1995 DE 19537501

(71) Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**
40213 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• Pempera, Franz Gerhard, Ing.
56567 Neuwied (DE)
• Haentjes, Michael, Dipl.-Ing.
45147 Essen (DE)

• Jaenichen, Andeas, Dipl.-Ing.
40468 Düsseldorf (DE)
• Kilb, Rainer, Dipl.-Ing.
40457 Düsseldorf (DE)
• Edel, Horst, Dipl.-Ing.
40595 Düsseldorf (DE)
• Flügge, Jürgen, Dr.-Ing.
47228 Duisburg (DE)

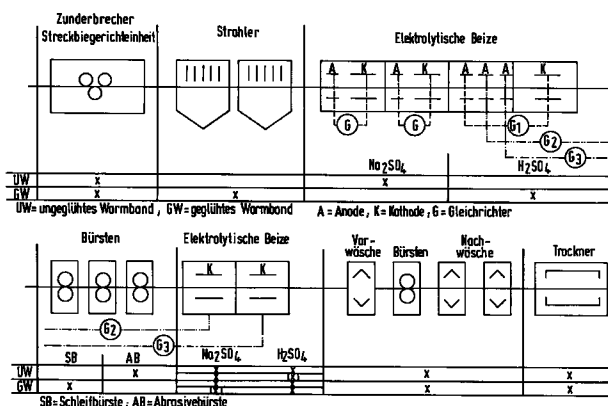
(74) Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
14199 Berlin (DE)

(54) **Verfahren und Anlage zur Behandlung von Banderzeugnissen aus nichtrostendem Stahl**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl, gekennzeichnet durch die Kombination der aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte:

- Brechen des Zunders durch Streckbiegerichten des einlaufenden ungeglühten Warmbandes,
- elektrolytisches Beizen in einem alkalischen Elektrolyten mit mehrfach abwechselnder anodisch und kathodisch geschalteter Bandpolarisation
- direkt anschließendes Beizen in diesem oder einem anderen Elektrolyten mit mehreren unmittelbar hintereinander angeordneten anodisch geschalteten Elektroden und entsprechender kathodischer Bandpolarisation gefolgt von einer mittels einer kathodisch geschalteten Elektrode erzeugten anodischen Bandpolarisation.
- abrasives Behandeln der Bandoberfläche,
- erneutes elektrolytisches Beizen in mindestens einem alkalischen Elektrolyten mit mehreren ausschließlich kathodisch geschalteten Elektroden und anodischer Bandpolarisation,
- Nachbehandeln wie Waschen, Bürsten, Nachwaschen und Trocknen der Bandoberfläche.

Ferner betrifft die Erfindung eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.



EP 0 763 609 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur kontinuierlichen Behandlung von geglühtem und ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl, insbesondere mit hohen Legierungsanteilen an Chrom der Serien AISI 300 und 400, in einer Entzunderungsanlage, bestehend aus Zunderbrecher, Strahler, Bürsten oder dergl. abrasiven Oberflächenreinigungseinrichtungen, elektrolytischen Beizbädern, Wäschern sowie Nachbehandlungs- und ggf. Weiterverarbeitungseinrichtungen.

Bei der Herstellung von Erzeugnisse aus nichtrostendem Stahl, insbesondere von Banderzeugnissen mit hohem Legierungsanteil an Chrom der Serien AISI 300 und 400, spielen die wärmetechnische Behandlungen der Produkte in der Formgebung und zur Herstellung der kristallinen Gefügestalt eine entscheidende Rolle. Bei diesen thermischen Behandlungen, die in einzelnen Produktionsstufen bis zu Temperaturen von über 1.200° C erreichen können, sind Oxidationsprozesse, auch Verzunderungsprozesse genannt, unvermeidlich, da produktions- und prozeßbedingt nicht in sauerstofffreien Atmosphären gearbeitet werden kann.

Die in diesen Verzunderungsprozessen auf den Oberflächen entstehenden Oxidschichten sind im Produktionsablauf immer wieder zu entfernen, da derartige Schichten in den weiteren Produktionsschritten, insbesondere in den formgebenden Walzschritten, nicht nur äußerst unerwünscht und hinderlich sind, sondern weil auch schon das Belassen von geringsten Restzundermengen auf den Stahlband oberflächen das Erreichen der erwünschten Oberflächenqualitäten des Stahls in den Produktionsschritten unmöglich macht.

Das Entfernung der Zunderschichten vom nichtrostenden Stahl stellt besondere Anforderungen an die anzuwendende Technik und die damit verbundene Prozeßführung bei der Produktion der Edeltahlerzeugnisse, wenn man sich vergegenwärtigt, daß diese Oberflächen korrosionsbeständig sind. Korrosionsbeständig bedeutet, daß über die Oberflächen der nichtrostenden Stähle ein Stoffaustausch mit der sie umgebenden Phase, in der Regel der Luft, unter Bildung von entsprechenden Reaktionsprodukten, z.B. "Rost", nur sehr langsam ablaufen kann. Dies auch deshalb, weil, nichtrostende Stähle, bevorzugt in oxidierenden Säuren, aber auch schon unter normalen atmosphärischen Bedingungen, d.h. an der Luft, sogenannte Passivschichten ausbilden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine äußerst geringe Fehlordnung aufweisen, so daß Diffusionsvorgänge (Stoffaustausch über Ionentransport) nur stark verzögert ablaufen und folglich nur ein sehr langsames Schichtwachstum stattfinden kann. Diese hinsichtlich des Korrosionsverhaltens sehr effizienten Passivschichten der nichtrostenden Stähle bestehen aus nur einigen Atomlagen (1-20 nm) dicken Oxid- und auch Hydroxidschichten in verschiedenen Mischkristallformen, die nur noch in geringem Maße das Element

Eisen enthalten und vorwiegend aus den chemisch sehr stabilen Sauerstoffverbindungen des für die hier interessierenden Stähle charakteristischen Legierungselementes Chrom (Cr_2O_3) bestehen. Das Element Chrom in der Stahllegierung spielt auch bei den einzelnen Verzunderungsvorgängen im Laufe des Produktionsprozesses und damit natürlich auch bei den Techniken zur Entfernung der Zunderschichten eine besondere Rolle, auf die weiter unten noch eingegangen wird.

Neben der Korrosionsbeständigkeit und den mechanischen Eigenschaften der Edeltahle spielt die Güte der Oberfläche des Edeltahlproduktes - technisch ausgedrückt ihrer Rauheit - eine große Rolle für das Einsatzspektrum solcher Produkte. Korrosionsbeständigkeit und Oberflächengüte sind, neben den reinen Materialparametern, die wichtigsten charakteristischen Merkmale von Edeltahlerzeugnissen.

Banderzeugnisse aus nichtrostendem Stahl werden im Zuge ihrer Herstellung Walzprozessen unterzogen, bei denen das Band unter erzwungener Reduzierung der Banddicken zu größeren Längen, d.h. damit auch zu größeren Oberflächen ausgewalzt wird. Es werden zwei Walzprozesse unterschieden:

Warmwalzprozesse und

Kaltwalzprozesse

Wird das Vormaterial, z.B. die Bramme, für den Walzprozeß auf eine Temperatur von rund 1.250° C erwärmt, so spricht man bei dem entstehenden Produkt von Warmband; wird das Stahlband jedoch bei Raumtemperatur einem Walzprozeß unterzogen, so bezeichnet man das Produkt als Kaltband.

Im Allgemeinen hat man es, wie man sich auch leicht vorstellen kann, bei Warmband mit größeren Banddicken, bei Kaltband naturgemäß mit den kleineren Banddicken zu tun, wobei sich die Dickenbereiche der einzelnen Produktionslinien mehr oder weniger überschneiden können.

Vorzugsweise wird in einer seriellen Abfolge, ausgehend von sogenannten Brammen als Produkt der Stahlherstellung zunächst in teilweise mehrfachen Warmwalz- und ab einer gewissen Banddicke in abschließenden Kaltwalzstichen das Kaltband mit der gewünschten Banddicke und Oberflächenqualität hergestellt.

Die thermischen Bedingungen während der formgebenden Warmstiche führen unter den vorherrschenden Bedingungen nicht nur zur Bildung von ausgeprägten Zunderschichten auf den Stahloberflächen, sondern darüber hinaus auch zu nicht erwünschten Kristall- und Gefügestrukturen der Stahlgrundmatrix.

Durch eine thermische Behandlung (Glühen) will man bei Warmband durch Umwandlung aus austenitischem nichtrostendem Stahl (AISI-Serie 300) ein vollständig rekristallisiertes Gefüge schaffen. Das Warmband hat in seiner Mitte und zum auch Teil über den gesamten Querschnitt langgestreckte, nicht rekristallisierte Körner, da wegen des hohen Legierungsanteils die Rekristallisation so stark verzögert wird, daß

sie während des Walzprozesses und bei der folgenden Abkühlung im Coil nur teilweise ablaufen kann. Bei den ferritischen nichtrostenden Stählen der AISI-Serie 400 soll durch den Glühprozeß - neben der Rekristallisation - ein Weichglühen des martensitischen Gefüges (= Ausscheidung des gelösten Kohlenstoffs als kugelige Carbide und Abbau der hohen Versetzungsdichte) erreicht werden, das sich nach dem Walzen bei der Abkühlung gebildet hat. Für stabilisierte ferritische Stähle von z.B. AISI 409 und 439, die im Walzzustand ein Ferritgefüge aufweisen (der Kohlenstoff ist als Titancarbid TiC stabil abgebunden), ist eine Weichglühung nicht erforderlich.

Auch dieser zur Herstellung der gewünschten Kristall- und Gefügestrukturen des Stahls notwendige Glühprozeß, in dem im Falle der Erzielung von durchgehenden ferritischen bzw. austenitischen Gefügestrukturen Materialtemperaturen von 800 bis 900° C bei Ferriten und von bis zu 1.200° C bei Austeniten erreicht werden müssen, führt zu weiteren Verzunderungen der Stahloberflächen. Die Oxidbildung hinsichtlich ihrer Qualität und auch Quantität kann durch entsprechende Prozeßführung in Grenzen beeinflußt werden; hierauf soll später noch eingegangen werden.

Zunder, der beim Warmwalzen auf den Stahloberflächen gebildet wird, wird als Walzzunder bezeichnet, entsprechend wird der Zunder, der sich im vorerwähnten Glühprozeß auf den Stahloberflächen bildet, Glühzunder genannt. Beide vorgenannten Zunderarten unterscheiden sich in charakteristischer Weise, wobei die Unterschiede ihren Ursprung in den Anfangs- und Randbedingungen bei der Zunderentstehung haben, auf die im Folgenden noch näher eingegangen wird.

Mit den Verzunderungsprozessen während der Herstellung von Bandstahl, insbesondere von nichtrostendem Stahl der Serien AISI 300 und 400 mit hohem Chromanteil, ergibt sich gleichzeitig und zwangsläufig die Aufgabe, die erwähnten Zunderschichten immer wieder in einem weiteren nachfolgenden Verfahrensschritt völlig zu entfernen, zum einen, um das Band für einen nachfolgenden weiteren Walzprozeß vorzubereiten, zum anderen, um das Band und damit natürlich auch die Bandoberfläche in den hinsichtlich der Qualität erwarteten Zustand zu bringen.

Die Zunderbildung auf Oberflächen von nichtrostenden Stählen mit hohem Chromanteil ist zwar komplex und von einer Reihe unterschiedlicher Parameter und Bedingungen abhängig, doch liegt dieser Zunderbildung im Prinzip der folgende Mechanismus zugrunde:

Wird Eisen einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt, so bilden sich je nach Temperaturbereich und Sauerstoffdruck unterschiedlich aufgebaute Schichten der Oxide Wüstit (FeO), Magnetit (Fe_3O_4) und/oder Hämatit (Fe_2O_3). Welches Oxid im Gleichgewicht mit der Gasphase stabil ist und wie die Schichtenfolge der Oxidationsprodukte ist, kann aufgrund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten und Daten vorausgesagt werden. Das Wachstum der Oxidschichten ist zunächst durch Oberflächenreaktionen bestimmt und linear zeit-

abhängig. Bei größerer Dicke der Oxidschicht werden Diffusionsvorgänge in den Oxiden geschwindigkeitsbestimmend, und es gilt das parabolische Zeitgesetz. Diffusion in den Oxiden ist möglich durch Fehlordnung des Ionengitters, Leerstellen oder Zwischengitteratome.

Oxide mit geringer Fehlordnung, die eine geschlossene Oxidschicht bilden, wachsen nur langsam und können guten Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion vermitteln. Schützende Oxidschichten bilden die Legierungselemente Chrom, Aluminium und Silicium.

Werden Edelstahllegierungen mit einem Chromanteil von mehr als etwa 15,5 % bei Temperaturen von bis zu 1.200° C in Atmosphären mit ausreichendem freien Sauerstoffanteil geglüht, so bildet sich an der Grenzfläche von Gas- und Metallphase spontan eine stabile und durchgehende Mischoxidschicht aus $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$. Diese durchgehende Schicht stellt für den Sauerstoff der Gasphase und für die Elemente der Stahllegierung eine Diffusionssperre dar, die eine weitere Oxidation der darunter gelegenen Legierungselemente des Stahls weitgehend verhindert. Gleichzeitig mit der Bildung dieser Mischoxidschicht an der Oberfläche der Metallmatrix wird die Metallmatrix in die Tiefe hinein an Chrom verarmt.

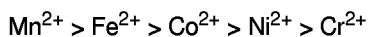
Die Bildung der Mischoxidschicht an der Metalloberfläche und die damit gleichzeitig verbundene Chromverarmung der darunterliegenden Metallmatrix können mit der hohen Affinität des Chroms erklärt werden, sich mit Sauerstoff zu einem stabilen Oxid zu verbinden. Aus thermodynamischen Stabilitätsdiagrammen ist zu entnehmen, daß Aluminium, Silicium, Mangan und Chrom bereits bei sehr niedrigen Sauerstoffdrücken oxidiert werden und daher in Atmosphären mit niedrigem Sauerstoffgehalt eine Oxidschicht bilden. Die erforderlichen Sauerstoffdrücke, um Oxidschichten auf Eisen und Nickel zu bilden, sind um einige 10er-Potenzen höher. Der Oxidationsvorgang führt zu einem starken Konzentrationsgefälle des Chromanteils in der Metallmatrix -hin zur Grenzfläche mit der Oxidphase, womit eine Diffusion von Chrom aus den tiefer gelegenen Schichten der Metallmatrix in Richtung auf die Grenzfläche und die dort stattfindende Oxidationsreaktion hervorgerufen wird.

Durch diese physikalisch und chemisch induzierten Vorgänge in der Metallmatrix, den sich bildenden Grenzflächen zwischen den einzelnen Phasen, den einzelnen Oxidphasen und der Außenatmosphäre während der thermischen Behandlung, wird gegenüber den anderen Bestandteilen der Legierung verstärkt Chrom aus den oberflächennahen Schichten der Metallmatrix in Richtung der sich bildenden Zunderschichten transportiert, wobei damit in den oberflächennahen Schichten der Metallgrundmatrix unterhalb der gebildeten Mischoxidschicht eine Verminderung der Konzentration an dem Legierungselement Chrom eintritt.

Dieser Effekt wird als Chromverarmung bezeichnet, die oberflächennahen Schichten der Metallgrundmatrix, in denen dieser Effekt stattgefunden hat, werden als chromverarmte Zone der Metallmatrix bezeichnet.

Solange die Mischoxidschicht durchgehend intakt ist, kann die weitere Oxidation der Metallmatrix nur sehr langsam verlaufen; erfolgt jedoch ein Durchbruch dieser schützenden Schicht, so schreitet die Oxidation der darunterliegenden Metallmatrix sehr schnell weiter voran, wobei eine "heilende" Mischoxidschicht an dieser Stelle nur dann ausgebildet wird, wenn der Chromgehalt des darunterliegenden Metalls eine bestimmte Konzentration - bei einer Temperatur von 700° C etwa 18,5 %; bei einer Temperatur von 1.000°C etwa 15,5 % - nicht unterschreitet. Kann diese "heilende" Mischoxidschicht an den Durchbruchstellen nicht ausgebildet werden, so kommt es im weiteren Verlauf des Prozesses zu einer Oxidation unter Bildung von (Fe,Cr)₃O₄-Spinellstrukturen. Diese Spinellstrukturen stellen eine schlechtere Diffusionssperre dar als die genannte Mischoxidschicht. Die Oxidationsgeschwindigkeit nimmt unter sonst gleichen Bedingungen zwischen 16 % und 8 % Cr um etwa vier 10er-Potenzen zu.

Kann zu Beginn der Hochtemperaturoxidation der hier infrage stehenden Materialien aufgrund eines nicht ausreichenden freien Sauerstoffanteils in der Glühatmosphäre oder eines zu niedrigen Chromgehaltes in der Legierung keine stabile und durchgehende Mischoxidschicht mit ihren vor weiterer Oxidation schützenden Eigenschaften gebildet werden, so wird zunächst eine Schicht aus (Fe,Cr)₃O₄-Spinellen auf den Metalloberflächen gebildet. Fe-Ionen diffundieren relativ schnell durch diese Spinellschicht hindurch und werden sodann an der Grenzfläche Oxid/Gas zu den Eisenoxiden Wüstit FeO, Magnetit Fe₃O₄ und Hämatit Fe₂O₃ oxidiert. Es wird so eine Zunderschicht ausgebildet, die aus zwei Schichten - einer inneren aus Fe-Cr-Oxid und einer äußeren aus Fe-Oxid - besteht. Die Bildung dieser deutlich ausgeprägten Doppelstruktur kann erklärt werden mit der sehr viel größeren Beweglichkeit von Fe im Vergleich zu Cr in der Fe,Cr-Oxidschicht, was dazu führt, daß im Gegensatz zu Fe nur sehr wenig Cr diese Fe,Cr-Oxidschicht unter den gegebenen Bedingungen passieren kann und somit nahezu reines Fe-Oxid in den äußeren Zunderschichten gebildet wird. Die relative Beweglichkeit der einzelnen an der Legierung beteiligten Metalle in der Spinellschicht kann in der folgenden Reihe dargestellt werden:



Unter solchen Bedingungen hält die Oxidation des Metalls, nicht behindert von einer schützenden Schicht, durchgehend an.

Wird aufgrund der Glühbedingungen, insbesondere des freien Sauerstoffpartialdruckes in der Glühatmosphäre und eines ausreichenden Chromanteils in der Metallegierung eine (Cr,Fe)₂O₃-Schicht, die vor weiterer Oxidation der Metallmatrix schützt, ausgebildet, so liegen die Zunderdicken im Bereich von um 1,0 µm. Die Zunderdicken sind unter diesen Bedingungen nur wenig abhängig von der Glühzeit. Der Zunder besteht im wesentlichen aus Mischoxid (Cr,Fe)₂O₃.

Kann diese Mischoxidschicht nicht ausgebildet werden oder wird sie gestört, kommt es zu weiterer Oxidation des darunterliegenden Materials.

Ist ein unter den gegebenen Bedingungen zur Mischoxidbildung ausreichender Chromanteil in diesem Material vorhanden, so kommt es zur Bildung einer "heilenden" Mischoxidschicht, die wieder vor weiterer Oxidation schützt. In diesem Fall liegen die Zunderdicken im Bereich von einigen µm und sind abhängig vom Grad der Störungen. Der Zunder besteht auch hier weitgehend aus Mischoxid (Cr,Fe)₂O₃.

Ist der vorgenannte Chromanteil in der Metallegierung nicht vorhanden oder kann die genannte Mischoxidschicht aufgrund der Glühbedingungen - zu niedriger freier Sauerstoffpartialdruck in der Glühatmosphäre - nicht ausgebildet werden, so hält die Oxidation des Metalls durchgehend an. Im wesentlichen werden dann initial (Fe,Cr)₃O₄-Spinellstrukturen sowie sekundär sehr dicke Eisenoxidschichten gebildet. Die Zunderdicke ist dann eine Funktion der Glühzeit und kann im Bereich von einigen 10¹ µm bis 10³ µm liegen.

Werden Brammen aus nichtrostendem Stahl im Stoß- oder Hubbalkenofen auf Temperaturen von etwa 1.200 bis 1.250° C erwärmt, kann sich unter den vorliegenden Bedingungen eine stabile und durchgehende Mischoxidschicht nicht ausbilden. Vielmehr entsteht an der Phasengrenze zum Metall eine (Fe,Cr)₃O₄-Spinellschicht und darüber eine Deckschicht aus Eisenoxid. Diese Oxidschicht (Zunder) hat eine Dicke von mehreren Millimetern. Die Zunderschicht wird vor Eintritt in das erste Walzgerüst in einem Zunderwäscher mit Hochdruckwasser von 100 bis 200 bar abgespritzt. Auf der Bramme verbleibender Zunder würde beim Walzen in die Werkstoffoberfläche eingedrückt und sogenannte Zundernarben hinterlassen, die zum Verwerten des Fertigproduktes führen. Während des Warmwalzens bildet sich aber fortlaufend neuer Zunder, der unter den mechanischen Beanspruchungen beim Walzprozeß vielfach einreißt und vor und zwischen den Gerüsten einer Warmbreitbandstraße immer wieder mit Hochdruckwasser abgespritzt wird. Aus dem letzten Gerüst der Fertigstaffel tritt das Band mit einer Temperatur von 900 bis 1.000° C aus; die Bandoberfläche ist von einer sehr dünnen Oxidschicht (< 1 µm) bedeckt.

Bei der folgenden Abkühlung des Bandes in der Kühlstrecke, im Haspel und als gewickeltes Coil wächst die Zunder schicht auf eine Dicke von 5 bis 10 µm. Der Zunder besteht aus (Fe,Cr)₃O₄-Spinell an der Phasengrenze zum Metall und aus einer Deckschicht aus Eisenoxid. Oberhalb 560° C besteht das Eisenoxid überwiegend aus Wüstit FeO; bei tieferen Temperaturen zerfällt der Wüstit in Magnetit Fe₃O₄ und darin eingelagerte Eisenpartikel. Außerdem kann sich unter stärker oxidierenden Bedingungen vorzugsweise an den Bandkanten sowie auf den äußeren und inneren Windungen der Coils eine Deckschicht aus Hämatit Fe₂O₃ bilden. Während der Abkühlung bilden sich im Zunder Risse.

Die chromverarmte Zone an der Bandoberfläche

hat eine Dicke von $< 1 \mu\text{m}$; die Cr-reiche Zunderschicht hat eine Dicke von rund $2 \mu\text{m}$. Mit sinkender Haspelttemperatur nehmen die Dicke der Cr-reichen Zunderschicht und die der Cr-verarmten Schicht an der Metalloberfläche ab.

Wird eine mit einem derartigen Warmwalzzunder bedeckte Oberfläche einer Langzeitglühung ($> 20 \text{ h}$) in einem Haubenglühofen ausgesetzt, kommt es durch Diffusionsprozesse zu einer Vergrößerung der Cr-reichen Spinellschicht an der Phasengrenze zum Metall und zu einer ausgeprägten Cr-Verarmung an der Oberfläche des Metalls. Die Dicke der Spinellschicht beträgt etwa $3 \mu\text{m}$; ihr Cr-Gehalt ist deutlich höher als vor der Glühbehandlung. Die Cr-verarmte Zone kann bis $5 \mu\text{m}$ breit werden. Die gesamte Zunderschicht hat eine Dicke von 10 bis $15 \mu\text{m}$. Auf der Oxidschicht liegt häufig eine dünne Schicht aus Eisen (reduziertes Eisenoxid).

Erfolgt die Glühung des Warmbandes im Durchlauf-Ofen einer Glüh-Beizlinie mit Glühzeiten von wenigen Minuten und regelbarem Sauerstoffpartialdruck, tritt ebenfalls eine Erhöhung der Gesamtzunderschichtdicke auf 10 bis $15 \mu\text{m}$ ein. Die Cr-Verarmung kann jedoch wegen der kurzen Glühzeiten nur in geringerem Umfang stattfinden, so daß die Cr-verarmte Zone eine Dicke von rund $2 \mu\text{m}$ aufweist und auch die Höhe der Cr-Anreicherung in der Oxidschicht an der Phasengrenze zum Matrixmetall geringer ist. Hinsichtlich der Entfernung solcher Glühzunderschichten auf Warmband ist zu bemerken, daß sie keine durchgehende Mischoxidschicht tragen, so wie dies bei entsprechend geglühtem Kaltband der Fall ist. Diese Zunderschichten sind daher auch um den Faktor 10 dicker als vergleichbare Zunderschichten auf Kaltband.

Die Zunderoberfläche eines derart geglühten Warmbandes zeigt einen hohen Anteil von Eisenoxiden mit eingelagerten Cr-reichen Oxiden. Mit diesem Flächenanteil von Eisenoxiden wäre also die chemisch sehr stabile Mischoxidschicht schon durchlässig für einen Beizangriff zur Entfernung der Zunderauflage durch Säure mit einer wirtschaftlich interessanten Beizrate, (Oxide lösen sich jedoch nur sehr langsam in Säuren oder Säuregemischen) wenn durch eine Elektrolytverbindung mit der chromverarmten Zone oder der Grundmatrix das zum chemischen Beizen notwendige Lokalelement mit den Zunderschichten und somit das entsprechende Potential zur schnellen Lösung der chromverarmten Zone oder der Grundmatrix in der Säure mit dem damit einhergehenden Unterwanderungs- und Absprengmechanismus für die Oxidaufgaben gebildet werden kann. Die Einstellung des o.g. Lokalelementes geschieht jedoch nur sehr langsam, so daß wirtschaftliche Beizraten bei einem solchen Warmbandzunder in Säure nicht erreicht werden können.

Vorzugsweise werden deshalb derartige Zunderschichten auf solchen Oberflächen durch physikalische Verfahren wie Strahlen oder/und Bürsten zu einem solchen Anteil entfernt, daß eine ausreichende freie Fläche an chromverarmter Schicht oder auch an

Grundmatrix freigelegt wird, um eine wirtschaftliche Beizrate zu erzielen.

Da meist in dem mechanischen Entzunderungsverfahren nach dem Glühen von Warmband nicht nur der kritische, sondern schon ein sehr großer Flächenanteil der chromverarmten Schicht bzw. auch der Grundmatrix freigelegt wird, - zudem die chromverarmte Schicht nicht so deutlich wie im Falle des Kaltbandes ausgeprägt ist, - kann bei entsprechender Wahl der Konzentration der einzelnen Komponenten in der Mischsäure mit hohen Beizraten gebeizt werden.

Das Glühen von Warmband erfolgt, um eine Rekristallisation des Metallgefüges nach dem Warmwalzen und Kühlen durchzuführen. Dieses ist gleichbedeutend mit einem Abbau der durch das Warmwalzen und Kühlen erfolgten Erhöhung der Festigkeitswerte. Bei Materialien der Serie AISI 300 und bei 80 % der Materialien der Serie AISI 400 beträgt die Festigkeitserhöhung jedoch nur 10 bis 20 %. Diese Materialien könnten ohne einen Glühprozeß (50 - 80 %) kaltverformt werden. Die restlichen 20 % der Materialien der Serie AISI 400 müssen jedoch vor einer Kaltverformung geglüht werden.

Um den vorgenannten technologischen Gegebenheiten gerecht zu werden, wurden bisher für die einzelnen Behandlungsstufen mit folgenden Anlagenkonfigurationen gearbeitet:

Warmbandbehandlung für alle Materialien

- Glühen
- Strahlen
- Beizen in oxidierenden Säuren
verschiedentlich auch mit vorgeschalteter elektrolytischer Beize (der Wirkungsgrad bei gestrahltem Material liegt jedoch bei nur 20 bis 30 %).

Hiernach erfolgt die Kaltverformung in Reversierwalzwerken in bis zu 13 Walzstichen, um das Kaltband mit den gewünschten Fertigdicken herzustellen.

Stellt man Warmband als Endprodukt her, so wird mit dieser Anlagenkonfiguration Band mit einem Rauheitsgrad von 4 - 6 Ra μm erzeugt.

Die Kaltbandbehandlung erfolgt entsprechend der Materialqualität und dem Verformungsgrad in einem oder zwei Durchläufen in einer Kaltbandglüh- und -beizlinie mit folgenden Behandlungsstufen:

- Glühen
- elektrolytisches Beizen
- Beizen in oxidierender Säure.

Faßt man diese bisher angewandte Praxis zusammen, so ergeben sich enorme Nachteile bezogen auf folgende materialspezifische und ökonomische sowie ökologische Parameter.

1. Warmband als gebeiztes Endprodukt wird mit einer Oberflächenrauheit von 4 - 6 Ra μm erzeugt.

2. Kaltband wird in drei unabhängigen Verfahrensschritten

- Glühen und Beizen des Warmbandes
- Kaltverformen
- Glühen und Beizen des Kaltbandes erzeugt.

Dieses mit hohem Aufwand an Energie, Personal, Transportkosten sowie einer hohen Umweltbelastung

Zur teilweisen Vermeidung der o.g. Nachteile wurden bereits Verfahren entwickelt, die eine Prozeßfolge von Warmband zu fertigem Kaltband in einer Linie möglich machen sollen. Hierbei werden folgende Verfahrensschritte in einer Produktionslinie vorgesehen, nämlich

:

- mechanische Entzunderung des Warmbandes (ungeglüht oder geglüht)
- Kaltwalzen in 2 bis 5 Gerüsten
- Glühen
- Beizen

Der Nachteil dieser Konfiguration besteht darin, daß mit einer mechanischen Entzunderung keine 100 %ige Entfernung des Zunders möglich ist, und daß nach wie vor gebeiztes Warmband mit hohen Oberflächenrauhigkeitswerten erzeugt wird. Der wichtigste Bedingung, daß für eine optimale Oberflächenqualität des Kaltbandes eine 100 %ige Entfernung des Zunders erforderlich ist, um im Nachfolgeschritt Kaltwalzen einwandfreie Oberflächen erzeugen zu können, läßt sich nicht einhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ausgehend von den beschriebenen Problemen und Nachteilen des Standes der Technik ein Verfahren und eine Anlage vorzustellen, das bzw. die es möglich macht, auf wirtschaftliche Weise und in einer Linie gebeiztes rostfreies Warmband (rostfreien Serien AISI 300 und 400)-auch in Materialqualitäten, die als Warmband vor einer weiteren Behandlung geglüht werden müssen, wie z.B. Ferrit 430 - mit Oberflächenrauhigkeiten von nur 1 - 2 µm Ra herzustellen und in einem Durchlauf 100 %ig zu entzundern, je nach Walzprozeß 50 - 80 % in der Dicke zu reduzieren, zu glühen, zu entzundern und zu dressieren. Gleichzeitig soll sichergestellt werden, daß das vor der Kaltverformung 100 % zunderfreie Band eine Passivierungsschicht aufweist, um durch eine gute Dunkelfärbung der Oberfläche sicherzustellen, daß der Reflektionsfaktor gravierend gesenkt wird.

Zur Lösung der Aufgabe werden zwei Verfahrenskonzepte, jeweils für geglühtes bzw. ungeglühtes Warmband vorgeschlagen, die durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 4 beschrieben sind. Die Unteransprüche beanspruchen günstige Ausgestaltungen der Verfahrensschritte.

Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im Patentanspruch 7 unter Schutz gestellt.

5 Mit der Erfindung gelingt es ein 100 %iges Entzundern des Warmbandes vor der Kaltverformung sicherzustellen ohne die Oberflächenrauhigkeit des Bandes zu erhöhen bzw die Oberflächenrauhigkeit des Bandes zu reduzieren, sofern der notwendige Entzunderungsprozeß die Oberflächenrauhigkeit erhöht hat..

10 Dieses ist besonders wichtig für die Materialqualitäten, die als Warmband vor einer weiteren Behandlung geglüht werden müssen, wie z.B. Ferrit 430. Der hierbei, wie eingangs beschrieben, entstehende Zunder ist beiztechnisch bisher noch nicht wirtschaftlich zu entfernen. Um den Zunder zu entfernen müssen durch mechanische Einrichtungen wie z.B. Strahler, Bürsten, Schleifpulver ect. ausreichend freie Flächen an chromverarmter Schicht oder an Grundmatrix freigelegt werden. Bis heute hat sich für diesen Anwendungsfall das Strahlen der Bandoberfläche als wirkungsvollste und ökonomischste Lösung gezeigt. Dieses jedoch mit dem Nachteil eines Anstiegs der Oberflächenrauhigkeit von bis zu 6 µm Ra. Das erfindungsgemäße Verfahren und die Anlage weisen die technische Möglichkeit auf, auch für diese Materialien unter Einsatz von Schleifbürsten eine Reduzierung der Oberflächenrauhigkeit auf 1,0 - 2 µm Ra durchzuführen.

25 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Entzunderungsanlage zeigt sich in dem Reflektionsfaktor des entzundernten Bandes. Bekanntlich haben kaltgewalzte rostfreie Stahlbänder einen hohen Reflektionsfaktor, der beim anschließenden Glühen einen höheren apparativen und energetischen Aufwand erfordert. Aus diesem Grunde ist es aus ökonomischen Gründen von Vorteil, die Entzunderungsanlage so zu konzipieren, daß das Band vor der Kaltverformung 100 % zunderfrei ist, jedoch eine Passivierungsschicht aufweist. Diese Passivierungsschicht sollte maximal eine Schichtdicke von 100 nanometer haben, um beim Kaltwalzen keine Oberflächenfehler zu erzeugen, jedoch auch eine gute Dunkelfärbung der Oberfläche sicherstellen, um den Reflektionsfaktor gravierend zu senken.

40 Allen diesen materialspezifischen und ökonomischen Gesichtspunkten trägt die Erfindung Rechnung, sie ist als multifunktionelle Technologieeinheit konzipiert und erlaubt:

50 1. eine 100 %ige Entzunderung sowohl von ungeglühtem Warmband als auch von geglühtem Warmband aller Materialien der rostfreien Serien AISI 300 und 400

55 2. Eine 100 %ige Entzunderung von ungeglühtem Warmband ohne eine Erhöhung der Oberflächenrauhigkeit des Warmbandes durch Strahlen.

3. Eine 100 %ige Entzunderung von geglühtem Warmband mit der Möglichkeit, die durch eine

Strahleinrichtung erhöhte Oberflächenrauigkeit dieser Bänder durch Schleifbürsten zu reduzieren.

4. Alle Bänder mit einer Passivierungsschicht zu versehen, die den nachfolgenden Walzprozeß nicht behindert, jedoch die Oberfläche des von allen Oxiden befreiten Warmbandes so verfärbt, daß der Reflektionsfaktor des Bandes gravierend reduziert wird.

Gemäß dem Erfindungsgedanken besteht die Entzunderanlage aus einer Konfiguration an sich bekannter Einzelaggregate gepaart mit einem völlig neuen Konzept einer elektrolytischen Beize.

Sie besteht aus einem Aggregat, das als Zunderbrecher und Streckrichter arbeitet, um bei allen Materialien die Zunderentfernung für die anschließenden Aggregate zu ermöglichen bzw. zu erleichtern und um ein gutes, planes Band zu erzeugen. Hiernach werden Strahler vorgesehen (je nach Bandgeschwindigkeit 1 bis n Aggregate), um für geglühtes Warmband die notwendigen freien Oxidflächen zur schnellen Bildung des erforderlichen Potentials und damit zum wirtschaftlichen Beizen zu erzeugen. Die nun folgende elektrolytische Beize bietet in ihrem neuen Konzept in Zellen nach dem bekannten System einer elektrolytischen Beize mit einer Schaltung des Stromflusses Anodenlänge 1/3 Kathodenlänge 2/3 zu arbeiten. Die Anzahl (n) der Zellen richtet sich nach der Banddurchlaufgeschwindigkeit. Nach diesen Zellen wird eine Zelle installiert, die mehr als zwei Anoden als Stromzuführer enthält. Hiernach folgt eine Zelle, die nur eine Kathode enthält. Diese Kathode ist über einen Gleichrichter mit einer der Anoden aus der Anoden-Zelle geschaltet.

Nach der anodisch geschalteten Zelle werden Hochdruckflüssigkeits- oder Bürstaggregate eingesetzt, die in ihrer Funktion

1. bei ungeglühtem Warmband den durch den elektrolytischen Beizteil oxidierten und gelösten Zunder entfernen oder
2. bei geglühtem Warmband zusätzlich die durch das Strahlen erzeugte höhere Oberflächenrauheit des Bandes reduziert.

Versuche haben aber gezeigt, daß das Band mit der bis hier beschriebenen Technologie noch nicht zunderfrei ist, wie für eine Kaltverformung oder für eine optimale Oberflächengüte bei geglühtem und gebeiztem Warmband gewünscht. Hierzu bedarf es einer weiteren Nachbehandlung nach der abrasiven Oberflächenreinigung. Erfindungsgemäß führen zwei Zellen einer elektrolytischen Beize mit kathodischer Schaltung die Endreinigung (100 % Entfernung des Restzunders) durch.

Der technologische Aspekt dieser Anordnung und des erfindungsgemäßen Verfahrens basiert auf folgenden Gegebenheiten:

Unter der Anode ist das Band kathodisch und hat

damit zwangsläufig an der Bandoberfläche einen pH-Wert von ca. 14, das bedeutet, daß hier nur die Gasentwicklung als Absprengfaktor für eine Entzunderung wirksam wird. Auf der kathodischen Seite jedoch ist das Band anodisch, so daß sich auf der Bandoberfläche ein pH-Wert von ca. 0 einstellt. Dies entspricht am Band einer 1-molaren H_2SO_4 . Nur diese Sektion der elektrolytischen Beize ist in der Lage, auch eine porentiefe Entzunderung zu gewährleisten.

Für den Materialpart, der als geglühtes Warmband behandelt wird, wird der gesamte elektrolytische Teil anstatt mit oder zusätzlich zu Na_2SO_4 als Elektrolyt mit einer ca. 3 mol-haltigen H_2SO_4 gefahren, um den Gradienten der Entzunderungswirkung zu erhöhen.

Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, daß der Einsatz einer 3-molaren H_2SO_4 nur in den nach den abrasiven Einrichtungen angeordneten Zellen -neben der porentiefen Restentzunderung- eine dunkelgefärbte Passivschicht bildet. Die Schichtdicke dieser Passivschicht liegt bei 50 - 100 nm. Diese stört, bezogen auf die Oberflächenqualität des Bandes, den Walzprozeß nicht. Sie beeinflußt jedoch den Reflektionsfaktor für das Glühen positiv.

Die erfindungsgemäße Anlage ist in der einzigen Zeichnungsfigur erläutert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl, insbesondere mit hohen Legierungsanteilen an Chrom der Serien AISI 300 und 400, in einer Entzunderungsanlage, bestehend aus Zunderbrecher, Strahler, Bürsten oder dergl. abrasiven Oberflächenreinigungseinrichtungen, elektrolytischen Beizbädern, Wäschern sowie Nachbehandlungsgg. Weiterverarbeitungseinrichtungen, gekennzeichnet durch die Kombination der aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte:

- a) Brechen des Zunders durch Streckbiegerichten des einlaufenden ungeglühten Warmbandes,
- b) elektrolytisches Beizen in einem alkalischen Elektrolyten mit mehrfach abwechselnder anodisch und kathodisch geschalteter Bandpolarisation
- c) direkt anschließendes Beizen in diesem oder einem anderen Elektrolyten mit mehreren unmittelbar hintereinander angeordneten anodisch geschalteten Elektroden und entsprechender kathodischer Bandpolarisation gefolgt von einer mittels einer kathodisch geschalteten Elektrode erzeugten anodischen Bandpolarisation.
- c) abrasives Behandeln der Bandoberfläche,
- d) erneutes elektrolytisches Beizen in mindestens einem alkalischen Elektrolyten mit mehreren ausschließlich kathodisch geschalteten

Elektroden und anodischer Bandpolarisation,
e) Nachbehandeln wie Waschen, Bürsten,
Nachwaschen und Trocknen der Bandoberflä-
che.

2. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl
nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei den Verfahrensschritten b) und c) Na_2SO_4
als Elektrolyt verwendet wird. 10
3. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl
nach Anspruch 1 und 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß beim Verfahrensschritt d) als Elektrolyt
 Na_2SO_4 und/oder zum Passivieren der Bandober-
fläche H_2SO_4 vorzugsweise 3-molar verwendet
wird. 15 20
4. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl
nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verfahrensschritt c) mittels Hochdruckflüs-
sigkeitsabspritzung durchgeführt wird. 25
5. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl
nach Anspruch 4
dadurch gekennzeichnet,
daß als Hochdruckflüssigkeit Wasser oder Elektro-
lyth verwendet wird. 30 35
6. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
geglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl,
insbesondere mit hohen Legierungsanteilen an
Chrom der Serien AISI 300 und 400, in einer Ent-
zunderungsanlage, bestehend aus Zunderbrecher,
Strahler, Bürsten oder dergl. abrasiven Oberflä-
chenreinigungseinrichtungen, elektrolytischen
Beizbädern, Wäschern sowie Nachbehandlungs-
und ggf. Weiterverarbeitungseinrichtungeneinrich-
tungen, 40 45
gekennzeichnet durch die Kombination der aufein-
anderfolgenden Verfahrensschritte:
 - a) Brechen des Zunders durch Streckbiege-
richten des einlaufenden geprühte Warmban-
des, 50
 - b) einmaliges oder mehrfaches Strahlen der
Bandoberfläche
 - c) elektrolytisches Beizen in einem alkalischen
Elektrolyten mit mehreren abwechselnd 55
 - anodisch und kathodisch geschalteten Elektro-
den und
 - d) unmittelbar anschließendes Beizen in dem
oder einem anderen Elektrolyten mit mehreren

unmittelbar hintereinander angeordneten
anodisch geschalteten Elektroden, die von
einer kathodisch geschalteten Elektrode
gefolgt werden

- e) Schleifen des Bandoberfläche,
- f) erneutes elektrolytisches Beizen in minde-
stens einem alkalischen Elektrolyten mit meh-
reren ausschließlich kathodisch geschalteten
Elektroden und anodischer Bandpolarisation,
- g) Nachbehandeln wie Waschen, Bürsten,
Nachwaschen und Trocknen der Bandoberflä-
che.
7. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
geglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl
nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei den Verfahrensschritten c) und d)
 H_2SO_4 als Elektrolyt verwendet wird
8. Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von
geglühten Warmband aus nichtrostendem Stahl
nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß beim Verfahrensschritt f) als Elektrolyt Na_2SO_4
und/oder zum Passivieren der Bandoberfläche
 H_2SO_4 , vorzugsweise 3-molar verwendet wird.
9. Anlage zur kontinuierlichen Behandlung von
geglühtem und ungeglühtem Warmband aus nicht-
rostendem Stahl, insbesondere mit hohen Legie-
rungsanteilen an Chrom der Serien AISI 300 und
400, in einer Entzunderungsanlage, bestehend
aus Zunderbrecher, Strahler, abrasiven Oberflä-
chenreinigungseinrichtungen, elektrolytischen
Beizbädern, Wäschern sowie Nachbehandlungs-
und ggf. Weiterverarbeitungseinrichtungeneinrich-
tungen,
gekennzeichnet durch die Hintereinanderanord-
nung der folgenden Anlagenteile:
 - a) Streckbiegerichteinheit als Zunderbrecher
für das einlaufende Warmband,
 - b) ein oder mehrere Strahler zum Reinigen der
Bandoberfläche
 - c) elektrolytische Beize mit einem oder mehre-
ren alkalischen Beizbädern und n Zellen mit
abwechselnden anodisch und kathodisch
geschalteten Elektroden bei bekannter 1/3 zu
2/3 Anoden/Kathodenlänge
 - d) unmittelbar anschließend mindestens eine
Zelle mit mehr als zwei ausschließlich anodi-
schen Elektroden, die von einer nur eine katho-
dische Elektrode enthaltenden Zelle gefolgt
wird, wobei die letztere Elektrode über einen
Gleichrichter mit einer der anodischen Elektro-
den verbunden ist
 - e) Einrichtungen zur wahlweise abrasiven oder
schleifenden Oberflächenbearbeitung der

Bandoberfläche,

f) ein weiteres elektrolytisches Beibad mit mindestens einem alkalischen Elektrolyten mit mindestens zwei ausschließlich kathodisch geschalteten Elektroden, die mit den anodischen Elektroden des ersten Beizbades über Gleichrichter verbunden sind 5

g) Nachbehandlungseinrichtungen wie Wäscher, Bürsten, Nachwäscher und Bandtrockner der Bandoberfläche. 10

10. Anlage zur kontinuierlichen Behandlung von ungeglühtem Warmband aus nichtrostendem Stahl nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, 15

daß die Einrichtung zur abrasiven Oberflächenbearbeitung der Bandoberfläche eine Hochdruckflüssigkeitsabspritzeinrichtung für Wasser oder Elektrolyth ist. 20

20

25

30

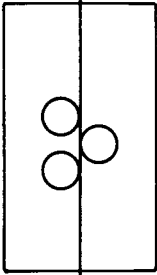
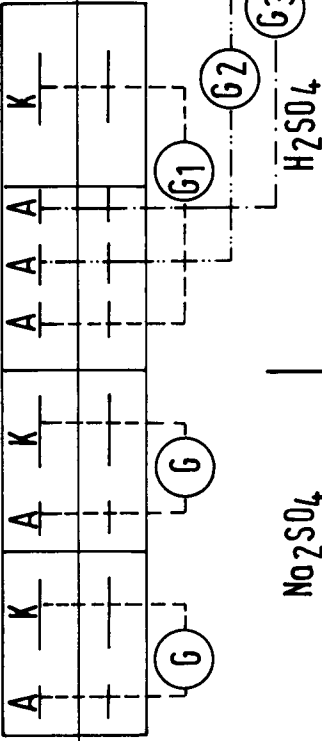
35

40

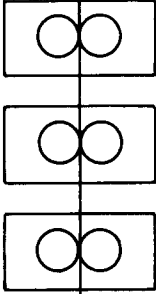
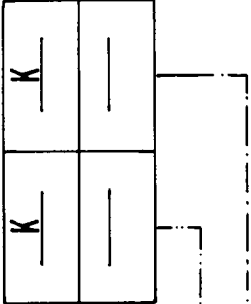
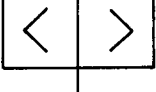
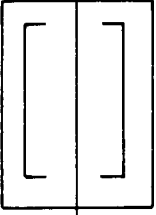
45

50

55

Zunderbrecher		Strohler		Elektrolytische Beize	
Streckbiegerichteinheit					
UW	x				
GW	x				

UW = ungeglühtes Warmband ; GW = geglühtes Warmband A = Anode ; K = Kathode ; G = Gleichrichter

Bürsten		Elektrolytische Beize		Vorwäsche		Nachwäsche		Trockner	
									
UW	x								
GW	x								

SB = Schleifbürste ; AB = Abrasivebürste



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 25 0179

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 644 276 (HITACHI LTD) 22.März 1995 * Seite 7, Zeile 30 - Zeile 53 * * Abbildung 6 *	1	C25F1/06 C25F7/00
A	EP-A-0 367 112 (HITACHI LTD) 9.Mai 1990 * Seite 6, Zeile 11 - Zeile 19 * * Seite 10 - Seite 11; Ansprüche 1-16 * * Abbildung 1 *	1	
A	EP-A-0 518 850 (ANDRITZ) 16.Dezember 1992 * Spalte 9, Zeile 49 - Spalte 10, Zeile 13 * * Abbildung 4 *	1	
A	EP-A-0 235 595 (HOESCH STAHL A.G.) 9.September 1987		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6.Dezember 1996	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)