

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 795 627 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.09.1997 Patentblatt 1997/38

(51) Int. Cl.⁶: **C23G 1/08**

(21) Anmeldenummer: **97102946.7**

(22) Anmeldetag: **22.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI NL SE

(30) Priorität: **13.03.1996 DE 19609671**

(71) Anmelder:
**METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCH
AFT
60323 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Werner, Harald
76532 Baden-Baden (DE)**
• **Schaarschuh, Bernd
09240 Kemtau (DE)**

(54) **Beizmittel für Edelstahl**

(57) Das Beizmittel für Edelstahl mit einem Gehalt an 1 - 12 Gew.-% Fluorwasserstoff (ber. als HF) zeichnet sich durch einen Zusatz von 0,02 - 2 Gew.-% Cer- und/oder Kolbaltverbindung (ber. als Kation) aus. Besonders wirkungsvolle Verbindungen sind Kobaltnitrat und Natriumhexanitrokobaltat.

Das Beizmittel sollte praktisch frei von Chelatbildnern und organischen Säuren, zweckmäßigerweise auch praktisch frei von Sulfid-, Chlorid- und Bromidionen sein. Bei seiner Anwendung als Sprühbeize oder Beizpaste enthält es zusätzlich Verdickungsmittel, wie Polysaccharid, Magnesiumverbindung und/oder Bariumsulfat.

Sofern das Beizmittel als Tauchbeize eingesetzt wird, sollte es zusätzlich 0,5 bis 4 Gew.-%, sofern es als Sprühbeize oder Beizpaste eingesetzt wird, 0,5 bis 6 Gew.-% Salpetersäure (ber. als HNO₃) enthalten.

EP 0 795 627 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Beizmittel für Edelstahl mit einem Gehalt an Fluorwasserstoff.

Es ist allgemein üblich, Edelstähle mit verschiedenen Säuren oder Säuregemischen (Beizmitteln) zu beizen, um Korrosionsprodukte sowie z.B. beim Schweißen entstandene Zunderschichten oder Anlauf-farben zu entfernen. Die Beizmittel können dabei als Tauchbeize -insbesondere bei großen Teilen oder örtlicher Oxidbildung- als Sprühbeize oder als Beizpaste eingesetzt werden.

Die zum Beizen von Edelstählen wichtigsten Säuren oder Säuregemische sind Flußsäure, Flußsäure/Salpetersäure, Flußsäure/Schwefelsäure mit zum Teil erheblichen Zusätzen an EisenIII-Verbindungen bereits in der Startphase des Beizmittels. Zum Teil enthalten die Beizmittel Wasserstoffperoxid, mit dessen Hilfe die durch den Beizangriff in Lösung gehenden EisenII-Ionen zu EisenIII-Ionen oxidiert werden. Beispiele derartiger Beizmittel sind in WO 87/01739, DE-A-3825857, DE-A-4417284 und EP-A-505606 beschrieben. Den bekannten Beizmitteln haften die unterschiedlichsten Nachteile an. Ein Nachteil ist häufig die geringe Beizgeschwindigkeit. Bei Flußsäure/Salpetersäure-Beizmitteln mit hohen Säurekonzentrationen treten aus den Beizbädern gesundheitsgefährdende Dämpfe aus, die abgesaugt und in einer Waschanlage behandelt werden müssen. Niedrigkonzentrierte Beizmittel auf Basis Flußsäure/Salpetersäure führen häufig zu dunklen, fleckigen Metalloberflächen, d.h. die an sich erwünschte metallisch helle, reine Metalloberfläche wird nicht erhalten. Die Verfahren mit Beizmitteln auf Basis Schwefelsäure/Flußsäure/Wasserstoffperoxid, die im Tauchen Anwendung finden und bei denen es in der Regel nötig ist, ein bestimmtes Redox-Potential aufrechtzuerhalten, sind vergleichsweise aufwendig in der Verfahrensführung, so daß sie insbesondere für kleinere Beizeien nicht in Betracht kommen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Beizmittel zur Verfügung zu stellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, wirtschaftlich und in einfacher Weise einsetzbar ist sowie metallisch helle, reine Edelstahloberflächen erzielen läßt.

Die Aufgabe wird gelöst, in dem das Beizmittel der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart formuliert wird, daß es

1 bis 12 Gew.-% Fluorwasserstoff (ber. als HF)

enthält und einen Zusatz von

0,02 bis 2 Gew.-% Cer- und/oder Kobaltverbindung (ber. als Kation)

aufweist.

Bei den umfangreichen Versuchen, die zur Konzeption der Erfindung vorgenommen worden sind, wurde überraschenderweise festgestellt, daß Cer- und/oder

Kobaltverbindungen für eine erhebliche Verbesserung der Beizwirkung des Beizmittels verantwortlich sind. Dabei kann es sich im Falle des Cers um CeIII- und CeIV-Verbindungen, im Falle des Kobalts um CoII- und CoIII-Verbindungen handeln. Die Verbindungen können löslich oder unlöslich sein.

Besonders geeignete Verbindungen sind beispielsweise Cerdioxid, CerIV-Sulfat, basisches CerIV-Nitrat ($\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), CeIII-Nitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), AmmoniumcerIV-Nitrat ($(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$), Decamin- μ -peroxodikobaltIII-Nitrat ($[(\text{NH}_3)_5\text{-Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Von besonders herausragender Wirkung sind -entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung- KobaltII-Nitrat und Natriumhexanitrokobaltat ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$).

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sollte das Beizmittel praktisch frei von Chelatbildnern und organischen Säuren sein. Weiterhin ist es vorteilhaft, das erfindungsgemäße Beizmittel auch praktisch frei von Sulfid-, Chlorid- und Bromidionen zu halten. Diese Maßnahmen wirken sich insbesondere auf die Aufbereitung bzw. Entsorgung von Spülwasser und abgearbeitetem Beizmittel aus.

Die vorstehend gewählte Formulierung "praktisch frei" ist in dem Sinn verstanden, daß ein gezielter Zusatz derartiger Substanzen unterbleiben soll und es sich hierbei allenfalls um herstellungsbedingte Verunreinigungen (Produkte von technischer Reinheit), gegebenenfalls von unbedeutenden Resten von anderen zuvor in der Beizanlage verwendeten Beizmitteln oder - im Hinblick auf Chloridionen- um deren Gehalt im zum Ansatz verwendeten Leitungswasser handelt.

Das erfindungsgemäße Beizmittel ist als Tauchbeize, als Sprühbeize und als Beizpaste einsetzbar. Im Falle seines Einsatzes als Sprühbeize oder Beizpaste enthält es zusätzlich an sich bekannte Verdickungsmittel, wobei Polysaccharide, Magnesiumverbindungen und/oder Bariumsulfat bevorzugt sind. Die erforderlichen Mengen betragen für Polysaccharide etwa 0,3 bis 3 Gew.-%, für Magnesiumverbindungen etwa 1 bis 8 Gew.-% (als Magnesium berechnet) und für Bariumsulfat etwa 10 bis 60 Gew.-%, jeweils auf das fertige Beizmittel bezogen. Von den Mengenangaben gelten die unteren Bereiche für Sprühbeize, die oberen Bereiche für die Beizpaste. (Thixotropie-Effekt)

Gemäß weiterer vorteilhafter Ausgestaltungsformen enthält das erfindungsgemäße Beizmittel zusätzlich Salpetersäure. In seiner Anwendung als Tauchbeize sollte der Salpetersäuregehalt 0,5 bis 4 Gew.-% (ber. als HNO_3), in seiner Anwendung als Sprühbeize oder Beizpaste 0,5 bis 6 Gew.-% (ber. als HNO_3) betragen.

Sofern das erfindungsgemäße Beizmittel als Tauchbeize zum Einsatz gelangt, sollte wegen der mit sinkender Temperatur abnehmenden Aktivität die Badtemperatur nicht unter 5°C liegen. Andererseits sollte die Temperatur von 35°C nicht überschritten werden, da es sonst zu starker Dampfentwicklung kommen kann. Die Beizdauer beträgt je nach Beizbadtemperatur in der

Regel 20 bis 120 Minuten.

Bei Anwendung des Beizmittels als Sprühbeize oder Beizpaste gelten im wesentlichen die gleichen Temperaturbedingungen, die Einwirkungsdauer sollte jedoch mindestens 30 Minuten betragen. Auch hier ist die erforderliche Beizdauer von der Temperatur abhängig. Bei der Anwendung als Sprühbeize -und soweit möglich auch bei Anwendung als Beizpaste- sollte vermieden werden, daß die Werkstücke (Beizgut) austrocknenden Bedingungen, wie starke Sonneneinstrahlung, Einwirkung von Heizflächen, ausgesetzt sind.

Die Applikation der Sprühbeize erfolgt üblicherweise durch eine Niederdrucksprühanlage bei einem Druck von 3,5 bis 6 bar, die der Beizpaste durch Pinselauftrag.

Nach Beendigung des Beizvorganges werden die Werkstücke in der Regel mit Kaltwasser unter Hochdruck von etwa 120 bis 180 bar abgespritzt.

Das erfindungsgemäße Beizmittel eignet sich insbesondere zum Beizen von austenitischen, martensitischen und ferritischen Stählen sowie für Sonderstähle mit Gehalten an Titan, Vanadin, Molybdän, Niob, Tantal und dgl.

Die Vorzüge des erfindungsgemäßen Beizmittels liegen darin, daß mit hoher Beizgeschwindigkeit metallisch helle, reine Edelstahloberflächen erzielt werden, obgleich es keine oder nur geringe Mengen Salpetersäure enthält. Infolgedessen treten keine oder nur extrem geringe Mengen an Stickoxiden (NO_x) auf, die die Anforderungen hinsichtlich MAK-Wert und TA-Luft erfüllen, so daß auf die sonst erforderlichen aufwendigen Gaswäscher verzichtet werden kann. Wegen der geringen Gesamtsäurekonzentration ist der Aufwand der Beizereien für Boden- und Wandbeschichtung erheblich reduziert. Die geringe Gesamtsäurekonzentration wirkt sich zudem vorteilhaft auf die Aufbereitung bzw. Entsorgung von Abwässern und abgearbeiteten Beizmitteln aus. Insbesondere ist die Salzfracht im Abwasser, die allenfalls vom Nitrat herrührt, erheblich verringert.

Die Standzeit des erfindungsgemäßen Beizmittels in seiner Anwendung als Tauchbeize ist deutlich länger als bei konventionellen Beizmitteln, was ebenfalls mit Blick auf Aufbereitung und Entsorgung von Bedeutung ist.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurden Werkstücke aus Edelstahl der Qualität 1.4571, die mit Schweißnähten versehen waren, gebeizt. Als Beizmittel diente eine Tauchbeize folgender Zusammensetzung:

4 Gew.-% HF
1,5 Gew.-% HNO_3
2 Gew.-% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (=0,4 Gew.-% Co)

0,1 Gew.-% Tensid
Rest Wasser

Die Beizbadtemperatur betrug 22°C , die Beizdauer 45 Minuten. Im Anschluß an den Beizvorgang wurden die Werkstücke mit Kaltwasser bei einem Druck von 160 bar abgespritzt.

Die erhaltenen Werkstücke wiesen eine metallisch helle, reine Oberfläche auf. Der Bereich der Schweißnähte war frei von Anlauffarben und anhaftendem Schweißzunder.

Beispiel 2

Zum Einsatz gelangte ein mit Schweißnähten versehener kalt gewalzter Edelstahl der Qualität 1.4301.

Als Beizmittel diente eine Sprühbeize die die nachfolgend angegebene Beschaffenheit aufwies:

4,5 Gew.-% HF
3,5 Gew.-% HNO_3
0,9 Gew.-% Polysaccharid (Xanthan-Gum)
1 Gew.-% Glycerin
0,7 Gew.-% Natriumhexanitrokobaltat
($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$)
(=0,1 Gew.-% Co)
Rest Wasser

Die Sprühbeize hatte eine Temperatur von 20°C und wurde mit Hilfe einer Membranpumpe unter einem Druck von 4 bar auf die Werkstückoberfläche aufgespritzt. Es wurde ein gleichmäßig dicker Auftrag von 0,5 mm erhalten.

Nach einer Einwirkungsdauer von 60 Minuten wurde mit Kaltwasser unter Hochdruck von 160 bar abgespritzt.

Die nach dem Beizvorgang erhaltenen Werkstücke zeigten eine matte, aufgehellte, metallisch reine Oberfläche. Auch in diesem Falle waren die Schweißnahtbereiche frei von Anlauffarben und anhaftendem Schweißzunder.

Beispiel 3

Auf Werkstücke von warmgewalztem Edelstahl der Qualität 1.4541, die Schweißnähte aufwiesen, wurde eine Beizpaste durch gleichmäßigen Pinselauftrag aufgebracht. Die Dicke des Auftrages betrug 1 mm, die Temperatur der Beizpaste 18°C .

Die Beizpaste wies folgende Zusammensetzung auf:

5 Gew.-% HF
3,5 Gew.-% HNO_3
0,9 Gew.-% CeO_2 (=0,75 Gew.-% Ce)
52 Gew.-% BaSO_4
Rest Wasser

Nach einer Einwirkungsdauer von 50 Minuten wur-

den die Reste der Beizpaste durch Hochdruckspritzen bei 160 bar mit Kaltwasser entfernt.

Es wurden Werkstücke erhalten, deren Schweißnahtbereich frei von Anlauffarben und Schweißzunder war. Außerdem wiesen die Werkstücke eine metallisch reine Oberfläche auf. 5

Patentansprüche

1. Beizmittel für Edelstahl mit einem Gehalt an Fluorwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß es 10

1 - 12 Gew.-% Fluorwasserstoff (ber. als HF)

enthält und einen Zusatz von 15

0,02 - 2 Gew.-% Cer- und/oder Kobaltverbindung (ber. als Kation) aufweist.
2. Beizmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Kobalt-Verbindung in Form von Kobaltnitrat und/oder Natriumhexanitrokobaltat enthält. 20
3. Beizmittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es praktisch frei von Chelatbildnern und organischen Säuren ist. 25
4. Beizmittel nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es praktisch frei von Sulfit-, Chlorid- und Bromidionen ist. 30
5. Beizmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Anwendung als Sprühbeize oder Beizpaste zusätzlich Verdickungsmittel enthält. 35
6. Beizmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verdickungsmittel Polysaccharid, Magnesiumverbindung und/oder Bariumsulfat enthält. 40
7. Beizmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in seiner Anwendung als Tauchbeize zusätzlich 45

0,5 bis 4 Gew.% Salpetersäure (ber. als HNO_3)

)

enthält. 50
8. Beizmittel nach den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in seiner Anwendung als Sprühbeize oder Beizpaste zusätzlich 55

0,5 bis 6 Gew.% Salpetersäure (ber. als HNO_3)

enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 2946

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 95 08008 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) * Seite 37; Anspruch 14 * * Seite 39; Ansprüche 27,28 * ---	1,7	C23G1/08
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 007 (C-087), 16.Januar 1982 & JP 56 130475 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 13.Oktober 1981, * Zusammenfassung * ---		
A	US 3 280 038 A (EARL F. MORRIS) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11.Juni 1997	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 Patendokument, 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 (POMC03)