



(11) EP 2 147 131 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**17.08.2011 Patentblatt 2011/33**

(51) Int Cl.:  
**C23C 22/50 (2006.01)** **C23C 22/82 (2006.01)**  
**C23C 22/74 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **08715970.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2008/001419**

(22) Anmeldetag: **22.02.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/107082 (12.09.2008 Gazette 2008/37)**

## (54) VERFAHREN ZUM THERMOCHEMISCHEN PASSIVIEREN VON EDELSTAHL

METHOD FOR THE THERMOCHEMICAL PASSIVATION OF STAINLESS STEEL

PROCÉDÉ DE PASSIVATION THERMOCHIMIQUE D'ACIER INOXYDABLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **05.03.2007 DE 102007010538**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.01.2010 Patentblatt 2010/04**

(73) Patentinhaber: **POLIGRAT GMBH  
81829 München (DE)**

(72) Erfinder:  

- **BÖHME, Olaf  
85435 Erding (DE)**
- **PIESSLINGER-SCHWEIGER, Siegfried  
85591 Vaterstetten (DE)**

(74) Vertreter: **Wibbelmann, Jobst  
Wuesthoff & Wuesthoff  
Patent- und Rechtsanwälte  
Schweigerstrasse 2  
81541 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  

<b>EP-A- 0 596 273</b>	<b>EP-A- 0 769 575</b>
<b>WO-A-98/22554</b>	<b>US-A- 5 354 383</b>
<b>US-A- 6 120 619</b>	<b>US-A1- 2006 266 287</b>

- **CARMEZIM M J ET AL: "Improving the passivating efficiency of conversion films on stainless steel by thermal treatment" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 258, Nr. 1/2, 15. März 1995 (1995-03-15), Seiten 194-197, XP004010918 ISSN: 0040-6090**
- **"THE PASSIVATION OF STEEL" TECHNICAL BULLETIN, Nr. 2005/17, Oktober 2005 (2005-10), Seiten 1-2, XP002482878 VECOM, [NL]**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zum Passivieren von Edelstahloberflächen, das eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit der behandelten Oberflächen bewirkt, sowie die Widerstandsfähigkeit dieser Oberflächen gegen thermische Verfärbungen erhöhen kann. Das Verfahren besteht aus einer chemischen Behandlung mit einer wässrigen Lösung, die Komplexbildner umfasst, einem Spülen und einer nachfolgenden thermischen Behandlung in einer gasförmigen, sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

## Stand der Technik

**[0002]** Nichtrostender Stahl, der häufig auch als Edelstahl bezeichnet wird, ist eine Eisenlegierung, die neben Eisen eine Reihe weiterer Elemente wie etwa Chrom, Nickel, Molybdän, Kupfer und andere enthalten kann. Wesentlicher Bestandteil der Edelstahllegierungen, deren Behandlung Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, ist das Element Chrom, das in einer Mindestkonzentration von etwa 13 Gew.-% vorliegt, um eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit des Stahls sicherzustellen. Das Chrom, das in der Legierung vorhanden ist, reagiert dabei an der Oberfläche mit Sauerstoff aus der Umgebung und bildet eine Oxidschicht an der Oberfläche des Werkstoffs. Ab einem Chromgehalt von etwa 13 Gew.-% der Legierung des betreffenden Werkstücks kann das dabei entstehende Chromoxid zuverlässig eine dichte Schicht an der Oberfläche bilden und schützt somit das Werkstück vor Korrosion. Diese Schutzschicht wird auch als Passivschicht bezeichnet.

**[0003]** Eine solche Passivschicht ist in der Regel etwa 10 Moleküllagen dick und enthält neben dem Chromoxid vor allem Eisenoxid in einer Konzentration von 10-55 Gew.-%. Je geringer der Anteil an Eisenoxid in der Passivschicht ist, desto höher ist die chemische Beständigkeit der Oberfläche. Soweit nichts anderes festgehalten ist, beziehen sich alle hier angegebenen Prozentwerte jeweils auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zusammensetzungen des Edelstahls, der Lösungen, usw.

**[0004]** Die Korrosionsbeständigkeit des Werkstücks hängt vom Gehalt an Chrom und weiteren Legierungselementen wie etwa Nickel und Molybdän ab. Diese weiteren Legierungselemente werden der Edelstahllegierung zugesetzt, um die Korrosionsbeständigkeit weiter zu verbessern, falls die Zugabe von Chrom allein nicht in der Lage ist, dem Werkstück den gewünschten Grad an Korrosionsbeständigkeit oder andere Merkmale zu verleihen. Diese weiteren, die Korrosionsbeständigkeit verbessernden Elemente sind jedoch teuer und erhöhen somit die Kosten der Herstellung des Edelstahls in nicht unerheblichem Ausmaß.

**[0005]** Eine Alternative zur Verwendung dieser teuren weiteren Elemente besteht in der Ausbildung einer möglichst fehlerfreien und dichten Passivschicht auf der Oberfläche des Edelstahlwerkstücks, die ein möglichst

hohes Verhältnis von Chrom zu Eisen in der Passivschicht aufweist. Eine solche fehlerfreie und dichte Passivschicht ist ebenfalls in der Lage, die Korrosionsbeständigkeit des Werkstücks deutlich zu erhöhen. Um eine rasche Ausbildung einer solchen fehlerfreien und dichten Passivschicht zu fördern, werden üblicherweise "Passivierungsverfahren" eingesetzt, das heißt, die Oberflächen der Edelstahlwerkstücke werden mit oxidierenden Medien behandelt. Üblich ist dabei eine Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid oder Phosphorsäure, die häufig nach einem Beizen der Oberfläche durchgeführt wird. Ein passivierungsverfahren für Edelstahl ohne Salpetersäure, Soudern mit  $H_2SO_4$ , HF und  $H_2O_2$  ist aus US 5 354 383 A bekannt.

**[0006]** Eine weitere bekannte Maßnahme zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit ist die Erhöhung des Verhältnisses von Chrom zu Eisen in der Passivschicht. Hierzu eignet sich etwa die Behandlung der Oberfläche mit Substanzen, die eine hohe Affinität zu Eisenionen haben und somit in der Lage sind, selektiv Eisenionen aus der Passivschicht herauszulösen und zu binden. Häufig werden dafür wässrige Lösungen von Komplexbildnern und/oder Chelatbildnern wie beispielsweise Zitronensäure eingesetzt, die etwa das Chrom/Eisen-Verhältnis auf walzblanken oder geschliffenen Edelstahloberflächen von einem Wert von 0,8 bis 1,2 vor der Behandlung auf einen Wert von 3,0 bis 5,0 nach der Behandlung erhöhen können. Dieser erhöhte Gehalt an Chromoxid bewirkt eine entsprechend verbesserte Korrosionsbeständigkeit des Werkstücks.

**[0007]** Mit diesen hier beschriebenen, bekannten Maßnahmen können Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeit von Edelstahlwerkstücken, gemessen anhand des Lochfraßpotentials dieser Werkstücke, von +100 mV bis bestenfalls +400 mV im Vergleich zum Ausgangszustand erzielt werden, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Oberflächenqualität des behandelten Edelstahls, sowie den eingesetzten Passivierungsverfahren. Neben der Korrosionsbeständigkeit ist für die Verwendung von Edelstahl häufig auch dessen Temperaturbeständigkeit von Bedeutung. Wird Edelstahl an Luft über eine kritische Temperatur hinaus erwärmt, beginnt sich die Oberfläche zu verfärbten. Diese Verfärbung beginnt in der Regel mit einer strohgelben Farbe, die bei höheren Temperaturen in braune und blaue Farbtöne übergehen kann. Ursache für diese Verfärbungen, die auch als Anlassfarben bezeichnet werden, sind Lichtinterferenzen an einer Oxidschicht zunehmender Dicke. Die kritische Temperatur, bei der die Verfärbung beginnt, hängt von der jeweiligen Legierung, dem Gefüge und der Oberflächenqualität des Edelstahlwerkstücks ab. Sie liegt häufig im Bereich von etwa 160 bis 180°C und ist umso höher, je höher die Korrosionsbeständigkeit der Edelstahls ist.

**[0008]** Diese thermisch erzeugten Oxidschichten sind nicht nur unschön, sie weisen auch - verglichen mit den echten Passivschichten, wie sie hier zuvor beschrieben sind - eine erheblich geringere chemische Widerstands-

fähigkeit auf. Solche thermisch erzeugten Oxidschichten reduzieren die Korrosionsbeständigkeit des Edelstahls in erheblichem Umfang, indem sie entweder die Ausbildung echter Passivschichten verhindern oder bei höheren Temperaturen bestehende Passivschichten verdrängen.

**[0009]** Es ist daher äußerst wichtig, die Edelstahloberflächen vor dem Gebrauch von etwaig vorhandenen thermisch erzeugten Oxidschichten zu reinigen und die Bildung solcher thermisch erzeugten Oxidschichten im Betrieb zu vermeiden.

**[0010]** Die Beseitigung thermisch erzeugter Oxidschichten, wie der oben beschriebenen Anlauffarben oder Zunder, erfolgt in der Praxis entweder mechanisch durch Strahlen, Schleifen oder Bürsten der Oberfläche, oder chemisch durch Beizen oder Elektropolieren. Es ist jedoch im bisherigen Stand der Technik kein Verfahren bekannt, das die Widerstandsfähigkeit von Edelstahloberflächen gegen thermische Verfärbungen, also gegen die Bildung solcher thermisch erzeugten Oxidschichten verbessert.

**[0011]** Ziel der hier vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Passivieren von Edelstahloberflächen, das im Vergleich zu bekannten Passivierungsverfahren gemäß dem Stand der Technik eine deutliche Erhöhung des Korrosionspotentials, gemessen als Lochfraßpotential gemäß DIN 50900, bewirkt. Die Erhöhung des Korrosionspotentials, die mit den hier beschriebenen Verfahren erreicht werden kann, liegt im Bereich von +500 mV bis +850 mV gegenüber dem Ausgangszustand. Damit ist es in vielen Fällen möglich, anstelle teurer Molybdän- oder Kupfer-haltiger Werkstoffe günstigere Edelstahlqualitäten einzusetzen, die aufgrund ihrer Passivierung gemäß einem Verfahren der vorliegenden Erfindung die geforderte Korrosionsbeständigkeit besitzen.

#### Beschreibung der Abbildungen

#### **[0012]**

Figur 1 zeigt das Lochfraßpotential von unbehandeltem und chemisch behandeltem Edelstahl der Qualität 1.4301 nach jeweils 30 Minuten Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen.

Figur 2 zeigt das Lochfraßpotential von unbehandeltem und chemisch behandeltem Edelstahl der Qualität 1.4016 nach jeweils 30 Minuten Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen.

Figur 3 zeigt das Lochfraßpotential von Edelstahl der Qualität 1.4301 im Zeitverlauf einer Wärmebehandlung bei 140°C.

Figur 4 zeigt das Lochfraßpotential von Edelstahl der Qualität 1.4016 im Zeitverlauf einer Wärmebehandlung bei 140°C.

#### Beschreibung der Erfindung

**[0013]** Überraschend zeigte sich, dass durch eine gezielte Wärmebehandlung der Oberflächen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre die Korrosionsbeständigkeit der Edelstahloberfläche sowohl bei Werkstücken aus Edelstahl mit ferritischer, als auch bei solchen mit austenitischer Struktur merklich verbessert werden kann. Diese Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre wird im Folgenden häufig auch als Wärmebehandlung bzw. thermische Behandlung bezeichnet. Dazu wird das Edelstahlwerkstück für einen gewissen Zeitraum auf eine Temperatur von mindestens 80°C erwärmt. Die Obergrenze der anzuwendenden Temperatur ist durch die Temperatur gegeben, bei der eine thermisch bedingte Verfärbung der Edelstahloberfläche einsetzt und ist je nach verwendeter Edelstahlqualität unterschiedlich. Wird diese Obergrenze des Temperaturbereiches überschritten und somit ein Temperaturbereich erreicht, in dem es zu einer thermischen Verfärbung des Edelstahl kommt, fällt die Korrosionsbeständigkeit des behandelten Werkstücks wieder ab. Mit einer geeigneten Wärmebehandlung lässt sich das Lochfraßpotential gemäß DIN 50900 häufig um etwa +100 bis +150 mV und sogar um bis zu etwa +200 mV und mehr erhöhen.

**[0014]** Es war ebenfalls überraschend, dass eine Vorbehandlung der Edelstahloberflächen vor dieser Wärmebehandlung mit einer optimierten wässrigen Passivierungslösung zu einer weiteren, teilweise drastischen Erhöhung des Lochfraßpotentials führen kann. Diese Vorbehandlung in einer wässrigen Passivierungslösung wird im Folgenden häufig auch als chemische Behandlung bezeichnet. So wurde etwa in Versuchen mit Edelstählen der Qualität 1.4016 (18% Chrom, ferritisches Gefüge) und anschließender Wärmebehandlung eine Erhöhung des Lochfraßpotentials um +500 bis +550 mV gegenüber dem Ausgangszustand erzielt. Bei Versuchen mit Edelstählen der Qualität 1.4301 (18% Chrom, 8% Nickel, austenitisches Gefüge) und anschließender Wärmebehandlung konnte sogar eine Erhöhung des Lochfraßpotentials um etwa +850 mV und mehr im Vergleich zum Ausgangszustand erzielt werden. Dieser Zuwachs an Korrosionsbeständigkeit kann somit sogar oberhalb der Werte liegen, die sie sich aus der Summe der Erhöhungen des Lochfraßpotentials der jeweiligen einzelnen Behandlungen ergeben, so dass hier offenbar eine synergistische Wirkung der chemischen und der thermischen Behandlungen beobachtet werden kann.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Passivieren von Edelstahl, wobei der Edelstahl zunächst einer chemischen Behandlung mit einer wässrigen Lösung unterzogen wird, anschließend mit Wasser gespült und nachfolgend eine Wärmebehandlung durchgeführt wird. Die bei der chemischen Behandlung eingesetzte wässrige Lösung umfasst mindestens eine Komplexbildnerkombination und ein Oxidationsmittel. Die Komplexbildnerkombination besteht aus solchen Verbindungen, die bekanntermaßen Eisenionen in wäs-

seriger Lösung komplexieren können. Die Erfindung geht insbesondere auf die Beobachtung zurück, dass erst mit einer Kombination der Komplexbildner eine Passivierungswirkung erreicht wird, die den erfindungsgemäßen Zielen genügt. Als Komplexbildner werden insbesondere eingesetzt Hydroxcarbonsäuren, Phosphonsäuren sowie organische Nitrosulfonsäuren.

**[0016]** Als Komplexbildner werden mehrzähnige Komplexbildner eingesetzt. Diese mehrzähnigen Komplexbildner bilden mit den Eisenionen Chelatkomplexe und tragen deshalb dazu bei, das Verhältnis Chromoxid zu Eisenoxid in der Passivschicht weiter zu erhöhen.

**[0017]** Beispiele für geeignete Komplexbildner umfassen etwa Hydroxcarbonsäuren, die 2 oder 3 Hydroxylgruppen und 2 oder 3 Carboxylgruppen aufweisen bzw. deren Salze. Ein besonders geeignetes Beispiel für eine solche Hydroxcarbonsäure ist Zitronensäure. Ein weiterer geeigneter Komplexbildner ist eine Diphosphonsäure der allgemeinen Struktur  $R''[-PO(OH)_2]_2$ , wobei  $R''$  ein divalenter Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylrest ist. Anstelle von oder zusätzlich zu diesen Diphosphonsäuren können auch ein oder mehrere Salze dieser Diphosphonsäuren eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer solchen Säure ist 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) bzw. deren Salze. Weitere geeignete Komplexbildner gehören zur Klasse der organischen Nitrosulfonsäuren, also der Nitroalkylsulfonsäuren, Nitroarylsulfonsäuren, bzw. deren Salze. Eine besonders bevorzugte Nitroarylsulfonsäure ist *meta*-Nitrobenzolsulfonsäure. Bei den hier erwähnten substituierten oder nicht substituierten Alkyl- oder Arylresten bzw. den Kohlenstoffgerüsten der Verbindungen ist darauf zu achten, dass die Säure bzw. das Salz eine ausreichende Löslichkeit in der wässrigen Lösung besitzen. Aus diesem Grund wird bevorzugt, dass die Kohlenstoffketten, ob linear, verzweigt, ringförmig oder aromatisch, nicht mehr als etwa 12 Kohlenstoffatome, insbesondere nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome, und am meisten bevorzugt nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome umfassen.

**[0018]** Ein weiterer essentieller Bestandteil der wässrigen Lösung bei der chemischen Behandlung ist ein Oxidationsmittel. Dieses Oxidationsmittel muss ausreichen, um in der Lösung ein Normalpotential von mindestens +300 mV zu gewährleisten. Geeignete Oxidationsmittel umfassen beispielsweise Nitrate, Peroxoverbindungen, Iodate und Cer(IV)-Verbindungen in Form der jeweiligen Säuren bzw. der entsprechenden wasserlöslichen Salze. Beispiele für Peroxoverbindungen sind Peroxide, Persulfate, Perborate oder auch Percarboxylate wie etwa Peracetat. Diese Oxidationsmittel können allein oder in Form von Gemischen verwendet werden.

**[0019]** Der Begriff "Edelstahl", wie er hier verwendet wird, richtet sich auf Eisenlegierungen, die einen Gehalt von mindestens 13 Gew.-% Chrom aufweisen. Weitere, die Korrosionsbeständigkeit verbessernde Elemente können in der Legierung enthalten sein.

**[0020]** Die erfindungsgemäße chemische Behandlung

ist nicht zu verwechseln mit einem üblichen Beizverfahren, bei dem gezielt Metall von der Oberfläche eines metallischen Werkstücks abgetragen wird (vgl. DE 92 14 890 U1 EP 0596 273 A, und WO 88/00252 A1). Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung vermuten, dass die besondere Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens darauf zurückzuführen ist, dass nicht zunächst eine Passivschicht erzeugt wird, sondern eine bereits vorliegende Passivschicht in ihrer Zusammensetzung und Struktur

5 durch die Abfolge der erfindungsgemäßen Verfahrensschritte verändert wird. Dies ist aber eher eine theoretische Vorstellung, die nicht im Sinne eine Beschränkung des vorliegenden Verfahrens verstanden werden kann.

**[0021]** Die wässrigen Lösungen können außerdem noch ein oder mehrere Netzmittel umfassen, die die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung herabsetzen. Beispiele für geeignete Netzmittel sind etwa die bereits bei den Komplexbildnern beschriebenen Nitroalkyl- bzw. Nitroarylsulfonsäuren, oder auch Alkylglykole der allgemeinen Struktur  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist, und n vorzugsweise eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 ist, beispielsweise 2 oder 3; oder andere Netzmittel.

**[0022]** Ein besonders geeignetes Beispiel für eine wässrige Lösung, wie sie im ersten Schritt der Behandlung gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, umfasst folgende Zusammensetzung:

- 30 - 0,5-10 Gew.-%, insbesondere 3,0-5,0 Gew.-%, mindestens einer Hydroxcarbonsäure mit 2-3 Hydroxyl- und 2-3 Carboxylgruppen bzw. deren Salz(e),  
 - 0,5-5,0 Gew.-%, mindestens einer Diphosphonsäure der  
 35 allgemeinen Struktur  $R''[-PO(OH)_2]_2$  bzw. deren Salz(e), wobei  $R''$  ein divalenter Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylrest ist,  
 - 0,1-5,0 Gew.-%, insbesondere 0,5-3,0 Gew.-%, mindestens einer Nitroaryl- oder Nitroalkylsulfonsäure bzw. deren Salz(e),  
 40 - 0,05-1,0 Gew.-%, insbesondere 0,1-0,5 Gew.-%, mindestens eines Alkylglykols der allgemeinen Struktur  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist und n 1-5 ist, und  
 - 0,2-20 Gew.-%, insbesondere 0,5-15 Gew.-%, eines Oxidationsmittels, das ausreicht, um in der Lösung ein Normalpotential von mindestens +300 mV zu gewährleisten,  
 45 wobei der Rest der Lösung Wasser ist. Die hier angegebenen Prozentsätze beziehen sich auf die jeweiligen Reinsubstanzen bzw. Ionen. Werden Salze oder Zusammensetzungen verwendet, die weitere Substanzen enthalten, wie etwa Gegenionen, Kri-  
 50 stallwasser, Lösungsmittel, etc., sind entsprechend höheren Gewichtsanteile einzusetzen.

**[0023]** In einer besonders bevorzugten Ausführungs-

form umfasst die mindestens eine Hydroxycarbonsäure Zitronensäure, und/oder die mindestens eine Diphosphonsäure HEDP, und/oder die mindestens eine Nitroaryl- oder Nitroalkylsulfonsäure *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, und/oder das mindestens eine Alkylglykol Ethylenglykol und/oder Butylglykol, sowie das Oxidationsmittel Nitrat, Peroxid, Persulfat und/oder Cer(IV)-ionen, jeweils in den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen.

**[0024]** Den obigen Zusammensetzungen können gegebenenfalls weitere Netzmittel in einer Konzentration zwischen 0,02 und 2,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 1,0 Gew.-% zugegeben werden. Außerdem können diesen Zusammensetzungen gegebenenfalls noch ein oder mehrere Verdickungsmittel zugesetzt sein. Diese Verdickungsmittel, beispielsweise Kieselgur, können dazu dienen, die Viskosität der Lösung zu erhöhen. Bevorzugt wird die chemische Behandlung in wässriger Lösung jedoch in einem Tauchbad durchgeführt, so dass auf solche Verdickungsmittel verzichtet werden kann.

**[0025]** Die wässrige Lösung hat vorzugsweise einen pH-Wert, der unter 7, vorzugsweise unter 4 liegt. Dies kann dadurch erzielt werden, dass die wässrige Lösung mindestens eine Säure enthält. Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, dass mindestens einer der Komplexbildner und/oder mindestens eines der Oxidationsmittel zumindest teilweise in Form einer Säure der Lösung zugegeben wird.

**[0026]** Der erste Schritt der Behandlung gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einer wässrigen Lösung, die eine Temperatur von höchstens etwa 70°C aufweist. Weiter bevorzugt wird, dass die Behandlung in wässriger Lösung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 60°C erfolgt. Die chemische Behandlung in wässriger Lösung erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens 60 min, beispielsweise kann die chemische Behandlung mit einer wässrigen Lösung über einen Zeitraum von 1-4 h erfolgen.

**[0027]** Im Anschluss an die Behandlung mit einer wässrigen Passivierungslösung wird das Werkstück mit Wasser, vorzugsweise entionisiertem Wasser, gespült, um die Passivierungslösung zu entfernen, und wahlweise getrocknet, bevor das Werkstück der Temperaturbehandlung unterzogen wird. Dieses Spülen kann durch Besprühen oder durch (gegebenenfalls mehrmaliges) Eintauchen in ein Tauchbad oder durch Kombinationen dieser Spülverfahren erfolgen.

**[0028]** Der Schritt der Wärmebehandlung erfolgt bei einer Temperatur von mindestens 80°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Die Wärmebehandlung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 80°C und 280°C, insbesondere bei einer Temperatur oberhalb von 100°C und von höchstens 260°C.

**[0029]** Die sauerstoffhaltige Atmosphäre der thermischen Behandlung kann in einer bevorzugten Ausführungsform Luft sein. In anderen Ausführungsformen dieser Erfindung ist die sauerstoffhaltige Atmosphäre vor allem Wasserdampf bzw. ein Gemisch aus Wasser-

dampf und Luft. Eine solche Wasserdampf enthaltende Atmosphäre wird vorzugsweise bei einer Temperatur von mindestens 100°C verwendet.

**[0030]** Der optimale Temperaturbereich für die Wärmebehandlung hängt wesentlich von der Art des zu behandelnden Edelstahls ab. Dieser optimale Bereich lässt sich jedoch von einem Durchschnittsfachmann einfach in Probeversuchen bestimmen.

**[0031]** Beispielsweise liegt eine geeignete Temperatur in einem Bereich zwischen 100°C und 270°C, vorzugsweise zwischen 150°C und 260°C, insbesondere zwischen 220°C und 260°C, wenn der Edelstahl ein austenitischer Stahl ist, der einen Gehalt von etwa 16-20 Gew.-% Chrom und etwa 7-10 Gew.-% Nickel aufweist, wie beispielsweise Edelstahl der Qualität 1.4301 (vgl. Figur 1).

**[0032]** Ein Edelstahl der Qualität 1.4016 mit einem Chromgehalt von ca. 16-20 Gew.-%, der ansonsten im Wesentlichen keine weiteren, die Korrosionsbeständigkeit erhöhenden Legierungsbestandteile wie etwa Nickel oder Molybdän aufweist, wird mit gutem Ergebnis einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der die Temperatur im Bereich zwischen 100°C und 190°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 160°C, insbesondere zwischen 130°C und 150°C, liegt (vgl. Figur 2). Der Ausdruck "im Wesentlichen keine" bedeutet dabei, dass die betreffenden Elemente, wenn überhaupt vorhanden, in einer Konzentration von weniger als 1 Gew.-%, in der Regel zwischen 0 und 0,1 Gew.-% in der Legierung vorliegen.

**[0033]** Diese Wärmebehandlung sollte über einen Zeitraum von mindestens 2 min erfolgen (vgl. etwa Figur 3 für Edelstahl der Qualität 1.4301). Vorzugsweise erfolgt die Wärmebehandlung über einen Zeitraum von 15-45 min, beispielsweise für etwa 30 min. Eine zu lange thermische Behandlung, etwa über mehrere Stunden, kann je nach Edelstahlqualität gegebenenfalls dazu führen, dass die Korrosionsbeständigkeit des behandelten Werkstücks wieder sinkt.

**[0034]** So zeigt beispielsweise ein Edelstahl der Qualität 1.4016 beim Erwärmen auf 140°C, also auf eine Temperatur, die im optimalen Bereich für die Wärmebehandlung liegt, zunächst einen raschen Anstieg des Lochfraßpotentials auf Werte um +1000 mV (vgl. Figur 4). Ist ein solches Werkstück jedoch dieser Temperatur über längere Zeiträume ausgesetzt, so sinkt das Lochfraßpotential wieder auf Werte von etwa +700 mV. Es ist daher bei einigen Edelstahlarten darauf zu achten, dass die Wärmebehandlung nicht länger als etwa 90 min, vorzugsweise nicht länger als etwa 60 min durchgeführt wird.

**[0035]** Ein weiterer wichtiger Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens liegt darin, dass es nicht nur geeignet ist, die Korrosionsbeständigkeit, gemessen als das Lochfraßpotential gemäß DIN 50900, im Vergleich zum Ausgangszustand deutlich zu erhöhen, sondern dass das Verfahren auch dazu geeignet ist, die Widerstandsfähigkeit von Edelstahlwerkstücken gegen thermische Verfärbungen zu steigern. Eine solche Erhöhung der Wider-

standsfähigkeit von Edelstahlwerkstücken bzw. deren Oberflächen gegen thermische Verfärbungen bei ihrer Benutzung durch ein Passivierungsverfahren ist bisher nicht beschrieben worden und stellt einen weiteren wesentlichen Vorteil der hier beschriebenen Erfindung dar.

**[0036]** Im Stand der Technik wird unter anderem auch ein Verfahren zum Reinigen und Passivieren einer Edelstahloberfläche offenbart, bei der eine Hydroxyessigsäure oder Zitronensäure in einer wässrigen Lösung auf die Oberfläche aufgebracht wird (vgl. EP 0 776 256 B1). Der Gehalt an Hydroxycarbonsäure bei diesem Verfahren liegt jedoch deutlich unterhalb von 3,0 Gew.-%. Auch bei diesem Stand der Technik, der im Übrigen die thermische Behandlung des Werkstücks nicht erwähnt, geht es wohl eher darum, eine Passivschicht auf der Werkstoffoberfläche zu bilden, wobei die eingesetzten Komplexe leicht ausfällen und in den Oxidfilm über dem Werkstück eingebaut werden (vgl. Absatz [0032] der zuvor genannten EP 0 776 256 B1). Erwähnenswert ist auch die DE 39 91 748 C2, die im Anschluss an ein elektrochemisches Vorpolieren eines rostfreien Stahlmaterials die Behandlung der polierten Oberfläche mit einem oxidierenden Verfahren in einer oxidierenden Hochtemperaturgasatmosphäre offenbart. Die Temperatur dieses Verfahrensschritts liegt oberhalb von 300°C. Das erfindungsgemäße Verfahren findet üblicherweise bei Temperaturen unterhalb von 300°C statt.

**[0037]** Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Diese Beispiele stellen jedoch nur mögliche Ausführungsformen des hier beschriebenen Passivierungsverfahrens dar und sollen in keiner Weise eine Beschränkung auf diese Beispiele implizieren.

#### Beispiele

##### Beispiel 1: Edelstahl der Qualität 1.4301

**[0038]** Zwei 1,5 mm dicke Edelstahlbleche (A und B) der Qualität 1.4301 mit austenitischem Gefüge und einem Gehalt von 18 Gew.-% Chrom und 8 Gew.-% Nickel in der Legierung, die eine kalt gewalzte und blank geglühte Oberfläche hatten, wurden im Originalzustand alkalisch entfettet, mit entionisiertem Wasser sauber gespült und getrocknet. Anschließend wurde das Lochfraßpotential gemäß DIN 50900 gemessen. Das Lochfraßpotential betrug bei beiden Blechen im Ausgangszustand +550 mV.

**[0039]** Blech B wurde anschließend in eine Passivierungslösung folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) getaucht:

3,5% Zitronensäure  
1,9% *m*-Nitrobenzotsulfonsäure  
3,0% Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP)  
0,1% Butylglykol  
0,2% Netzmittel  
22,1% Magnesiumnitrat·6 H<sub>2</sub>O  
ad 100%: entionisiertes Wasser

**[0040]** Die chemische Behandlung erfolgte für 180 min bei 40°C. Anschließend wurde das Blech mit entionisiertem Wasser gespült und an Luft getrocknet.

**[0041]** Daraufhin wurde das Lochfraßpotential von Blech B mit +750 mV gemessen, einer Steigerung gegenüber dem Ausgangszustand um +200 mV.

**[0042]** Anschließend wurden beide Bleche (A und B) für eine Dauer von 30 min in einem Ofen auf 240°C erwärmt. Nach dem Abkühlen zeigte das in der Passivierungslösung behandelte Blech B keine Farbveränderung, während das unbehandelte Blech A strohgelb verfärbt war. Die nachfolgende Messung des Lochfraßpotentials ergab folgende Ergebnisse:

15 Für das nicht chemisch behandelte Blech A:

+650 mV und somit eine Verbesserung um +100 mV gegenüber dem Ausgangszustand und ein um -100 mV niedrigerer Wert im Vergleich zu dem chemisch behandelten Blech B vor dessen Wärmebehandlung.

Für das chemisch behandelte Blech B:

25 +1450 mV und somit eine Verbesserung um +900 mV gegenüber dem Ausgangszustand und um +700 mV gegenüber dem Wert nach dem Tauchen in die Passivierungslösung sowie um +800 mV gegenüber dem nur wärmebehandelten Blech A.

##### Beispiel 2: Edelstahl der Qualität 1.4016

**[0043]** Zwei 1,0 mm dicke Edelstahlbleche (C und D) der Qualität 1.4016 mit ferritischem Gefüge und 18% Chrom in der Legierung, die eine kalt gewalzte und blank geglühte Oberfläche hatten, wurden alkalisch entfettet, mit entionisiertem Wasser gespült und an Luft getrocknet. Daraufhin wurde gemäß DIN 50900 das

40 Lochfraßpotential im Ausgangszustand gemessen. Es betrug bei beiden Blechen C und D +370 mV.

**[0044]** Anschließend wurde Blech D in einer Passivierungslösung behandelt, deren Zusammensetzung in Beispiel 1 beschrieben ist. Die Behandlung erfolgt bei Raumtemperatur (+22°C) für eine Dauer von 2,5 h. Anschließend wurde das Blech mit entionisiertem Wasser sauber gespült, an Luft getrocknet und das Lochfraßpotential mit +520 mV gemessen, einer Steigerung gegenüber dem Ausgangszustand um +150 mV.

**[0045]** Anschließend wurden beide Bleche C und D in einem Ofen für eine Dauer von 30 min auf 140°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wiesen beide Bleche keine Farbveränderung auf. Bei der Bestimmung des Lochfraßpotentials wurden folgende Ergebnisse erhalten:

55 Für das nicht chemisch behandelte Blech C:

+570 mV und damit ein um +200 mV höherer

Wert als der des Ausgangszustands und ein um +50 mV höherer Wert im Vergleich zu Blech D nach dessen Behandlung in der Passivierungslösung.

5

Für das zuvor chemisch behandelte Blech D:

+900 mV und damit ein um +530 mV höherer Wert als der des Ausgangszustands und ein um +380 mV höherer Wert als nach der Behandlung in der Passivierungslösung, sowie ein um +330 mV höherer Wert als er für das Blech C nach der Wärmebehandlung gemessen wurde.

10

Beispiel 3: Edelstahl der Qualität 1.4016

**[0046]** Zwei Edelstahlbleche (E und F) der Qualität 1.4016 wurden wie in Beispiel 2 vorbehandelt und das Blech F in der Passivierungslösung (Zusammensetzung siehe Beispiel 1) behandelt. Anschließend wurden beide Bleche im Ofen für eine Dauer von 30 min auf 210°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wies das nicht in der Passivierungslösung behandelte Blech E eine deutliche strohgelbe Verfärbung auf, wogegen das Blech F keine Farbveränderung zeigte.

15

Das nicht chemisch behandelte Blech E:

Das Lochfraßpotential von Blech E lag bei +480 mV und damit um +110 mV höher als im Ausgangszustand, jedoch um 90 mV unterhalb dem Wert, der bei einer thermischen Behandlung im optimalen Bereich erzielt wurde (vgl. Beispiel 2).

20

Das zuvor chemisch behandelte Blech F:

Das Lochfraßpotential von Blech F lag bei +520 mV und entsprach damit dem Wert, der vor der Wärmebehandlung gemessen wurde. Dieser Wert liegt jedoch um 380 mV unterhalb dem Lochfraßpotential von +900 mV, das nach einer Behandlung im optimalen Temperaturbereich, das bei ca. +140°C liegt, ermittelt wurde (vgl. Beispiel 2, Blech D), obwohl sich bei Blech F keine temperaturbedingte Verfärbung zeigte.

25

**[0047]** Somit zeigt dieses Beispiel, dass bei einem Überschreiten des für eine bestimmte Edelstahlqualität optimalen Temperaturbereich die Korrosionsbeständigkeit wieder abnimmt, jedoch immer noch höher liegt als vor der Passivierungsbehandlung.

40

45

- zunächst einer chemischen Behandlung mit einer wässrigen Lösung die mindestens einen mehrzähnigen Komplexbildner für Eisen und mindestens ein Oxidationsmittel, wobei das Oxidationsmittel ausreicht, um in der Lösung ein Normalpotential von mindestens +300 mV zu gewährleisten, enthält,  
 - anschließend einem Spülsschritt mit Wasser, und  
 - nachfolgend einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 80°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre unterzogen wird.

50

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Komplexbildnerkombination eingesetzt wird, wobei die Komplexbildnerkombination besteht aus:

- mindestens einer Hydroxycarbonsäure mit 2-3 Hydroxyl- und 2-3 Carboxylgruppen bzw. deren Salz(en),  
 - mindestens einer Diphosphonsäure der allgemeinen Struktur  $R''[-PO(OH)_2]_2$  bzw. deren Salz (en), wobei  $R''$  ein divalenter Alkyl-, Hydroxylalkyl- oder Aminoalkylrest ist, und  
 - mindestens einer Nitroaryl- oder Nitroalkylsulfonsäure bzw. deren Salz(en).

30

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das Oxidationsmittel mindestens eine Verbindung umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Nitrat, Peroxid, Persulfat, Perborat, den Percarboxylaten, Iodat und den Cer(IV)-Verbindungen im Form der jeweiligen Säuren und/oder Salze.

35

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung umfasst:

- 0,5-10 Gew.-% mindestens einer Hydroxycarbonsäure mit 2-3 Hydroxyl- und 2-3 Carboxylgruppen bzw. deren Salz(e),  
 - 0,5-5,0 Gew.-% mindestens einer Phosphonsäure der allgemeinen Struktur  $R''[-PO(OH)_2]_2$  bzw. deren Salz(e), wobei  $R''$  ein divalenter Alkyl-, Hydroxylalkyl- oder Aminoalkylrest ist,  
 - 0,1-5,0 Gew.-% mindestens einer Nitroaryl- oder Nitroalkylsulfonsäure bzw. deren Salz(e),  
 - 0,05-1,0 Gew.-% mindestens eines Alkylglykols der allgemeinen Struktur  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , wobei R Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist und  $n$  1-5 ist, und  
 - 0,2-20 Gew.-% eines Oxidationsmittels, das ausreicht, um in der Lösung ein Normalpotential von mindestens +300 mV zu gewährleisten, wobei der Rest der Lösung Wasser ist, dem

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Passivieren von Edelstahl, bei dem der Edelstahl

55

wahlweise außerdem noch ein oder mehrere Verdickungsmittel zugesetzt sein können.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die chemische Behandlung in einer wässrigen Lösung bei einer Temperatur von höchstens 70°C erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die chemische Behandlung in einer wässrigen Lösung über einen Zeitraum von 1-4 Stunden erfolgt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Wärmebehandlung in Luftatmosphäre, in Wasserdampfatmosphäre oder einem Gemisch aus Luft und Wasserdampf durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Wärmebehandlung bei einer Temperatur in Bereich zwischen 80°C und 280°C erfolgt.
9. Verfahren gemäß Ansprache 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Wärmebehandlung im Bereich zwischen 100°C und 270°C, vorzugsweise zwischen 150°C und 260°C liegt, wenn der Edelstahl ein austenitischer Stahl ist, der einen Gehalt von 16-20 Gew.-% Chrom und von 7-10 Gew.-% Nickel aufweist.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur bei der Wärmebehandlung im Bereich zwischen 100°C und 190°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 160°C liegt, wenn der Edelstahl ein ferritischer Stahl ist, der einen Gehalt von 16-20 Gew.-% Chrom aufweist und im Wesentlichen kein Nickel und/oder Molybdän enthält.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Wärmebehandlung über einen Zeitraum von mindestens 2 min erfolgt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Wärmebehandlung über einen Zeitraum von 15-45 min erfolgt.
13. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Edelstahloberflächen.
14. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Edelstahloberflächen gegen thermi-

### Claims

5. 1. A process for the passivation of stainless steel, wherein the stainless steel is subjected
  - firstly to a chemical treatment with an aqueous solution containing at least one polydentate complexing agent for iron and at least one oxidant, where the oxidant is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
  - subsequently to a rinsing step with water, and
  - then to a heat treatment at a temperature of at least 80°C in an oxygen-containing atmosphere.
10. 2. The process according to claim 1, **characterized in that** a complexing agent combination is used, where the complexing agent combination consists of:
  - at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - at least one diphosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group, and
  - at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof.
15. 3. The process according to any of claims 1 to 2, wherein the oxidant comprises at least one compound selected from the group consisting of nitrate, peroxide, persulfate, perborate, the percarboxylates, iodate and cerium (IV) based compounds in the form of the respective acids and/or salts.
20. 4. The process according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
25. 5. The process according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
30. 6. The process according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
35. 7. The process according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
40. 8. The process according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
45. 9. The process according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
50. 10. The process according to any of claims 1 to 9, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,
55. 11. The process according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** the aqueous solution comprises:
  - 0.5-10% by weight of at least one hydroxycarboxylic acid having 2-3 hydroxyl groups and 2-3 carboxyl groups or a salt/salts thereof,
  - 0.5-5.0% by weight of at least one phosphonic acid having the general structure  $R''[-PO(OH)_2]_2$  or a salt/salts thereof, where  $R''$  is a divalent alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group,
  - 0.1-5.0% by weight of at least one nitroarylsulfonic or nitroalkylsulfonic acid or a salt/salts thereof,
  - 0.05-1.0% by weight of at least one alkyl glycol having the general structure  $H-(O-CHR-CH_2)_n-OH$ , where R is hydrogen or an alkyl radical having 1-3 carbon atoms and n is 1-5, and
  - 0.2-20% by weight of an oxidant which is able to ensure a standard potential of at least +300 mV in the solution,

where the remainder of the solution is water to which optionally one or more thickeners can also be added.

5. The process according to any of claims 1 to 4, where- 5  
in the chemical treatment in an aqueous solution is carried out at a temperature of not more than 70°C.
6. The process according to any of claims 1 to 5, **char-acterized in that** the chemical treatment in an aqueous solution is carried out for a period of 1-4 hours. 10
7. The process according to any of claims 1 to 6, **char-acterized in that** the subsequent heat treatment is carried out in an air atmosphere, in a water vapor atmosphere or a mixture of air and water vapor. 15
8. The process according to any of claims 1 to 7, **char-acterized in that** the subsequent heat treatment is carried out at a temperature in the range from 80°C to 20
- 280°C.
9. The process according to claim 8, **characterized in that** the temperature of the heat treatment is in the range from 100°C to 270°C, preferably from 150°C to 260°C, when the stainless steel is an austenitic steel which has a content of 16-20% by weight of chromium and 7-10% by weight of nickel. 25
10. The process according to claim 9, **characterized in that** the temperature in the heat treatment is in the range from 100°C to 190°C, preferably from 120°C to 160°C, when the stainless steel is a ferritic steel which has a chromium content of 16-20% by weight and contains essentially no nickel and/or molybde-num. 30
11. The process according to any of claims 1 to 10, **char-acterized in that** the subsequent heat treatment is carried out for a period of at least 2 minutes. 40
12. The process according to any of claims 1 to 11, **char-acterized in that** the subsequent heat treatment is carried out for a period of 15-45 minutes. 45
13. The use of a process according to any of claims 1 to 12 for increasing the corrosion resistance of stain-less steel surfaces.
14. The use of a process as claimed in any of claims 1 to 13 for increasing the resistance of stainless steel surfaces to thermal discoloration. 50

#### Revendications

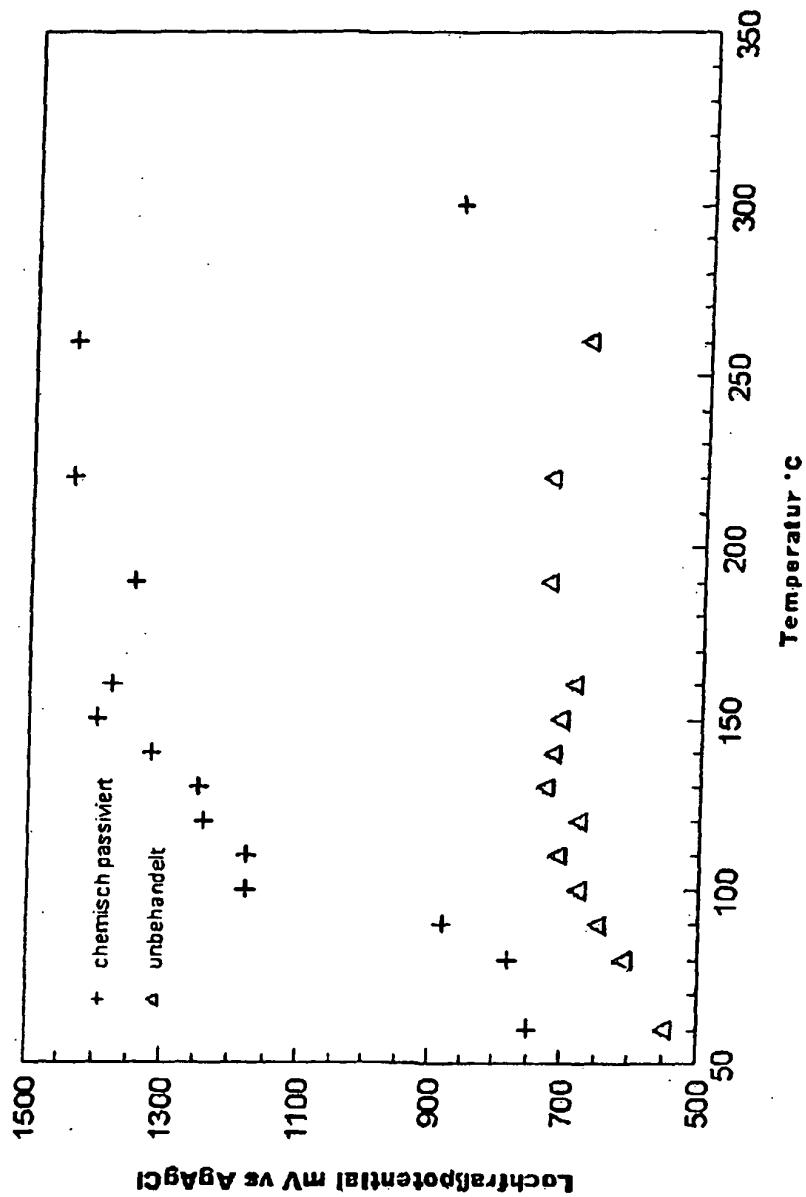
1. Procédé de passivation d'acier inoxydable, d'après lequel on soumet l'acier inoxydable

- tout d'abord à un traitement chimique avec une solution aqueuse, qui contient au moins un agent complexant multi-denté pour le fer et au moins un agent oxydant, l'agent oxydant étant suffisant pour assurer dans la solution, un potentiel normal d'eau moins +300 mV,  
- après cela, à une étape de rinçage avec de l'eau, et  
- ensuite, à un traitement thermique à une température d'eau moins 80 °C dans une atmosphère renfermant de l'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre une combinaison d'agents complexants, la combinaison d'agents complexants étant composée :
- d'au moins un acide hydroxycarbonique avec 2 à 3 groupes hydroxyles et 2 à 3 groupes carboxyles, respectivement leur(s) sel(s),
  - d'au moins un acide diphosphonique de struc-ture générale  $R''[-PO(OH)2]2$  respectivement leur(s) sel(s),  $R''$  étant un reste divalent alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, et
  - d'au moins un acide sulfonique de nitroaryle ou de nitroalkyle respectivement leur(s) sel(s).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel l'agent oxydant comprend au moins un com-posé qui est choisi parmi le groupe constitué par le nitrate, peroxyde, persulfate, perborate, les percarboxylates, l'iodate et les composés de cérium(IV) sous la forme des acides et/ou sels respectifs.
- 35 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **ca-ractérisé en ce que** la solution aqueuse comprend :
- 0,5 à 10 % en poids d'eau moins un acide hydroxycarbonique avec deux à trois groupes hydroxyles et deux à trois groupes carboxyles res-pectivement leur(s) sel(s),
  - 0,5 à 5,0 % en poids d'eau moins un acide phos-phonique de structure générale  $R''[-PO(OH)2]2$  respectivement leur(s) sel(s),  $R''$  étant un reste divalent alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle,
  - 0,1 à 5,0 % en poids d'eau moins un acide sul-fonique de nitroaryle ou de nitroalkyle respecti-vement leur(s) sel(s),
  - 0,05 à 1,0 % en poids d'eau moins un alkylglycol de structure générale  $H-(O-CHR-CH2)n-OH$ ,  $R$  étant de l'hydrogène ou un reste alkyle avec 1 à 3 atomes de carbone, et  $n$  étant égal 1 à 5, et
  - 0,2 à 20 % en poids d'un agent oxydant, qui est suffisant pour assurer dans la solution, un potentiel normal d'eau moins +300 mV, le reste de la solution étant de l'eau à laquelle peuvent, en outre, encore être additionnés, éventuellement, un ou plusieurs épaississants.

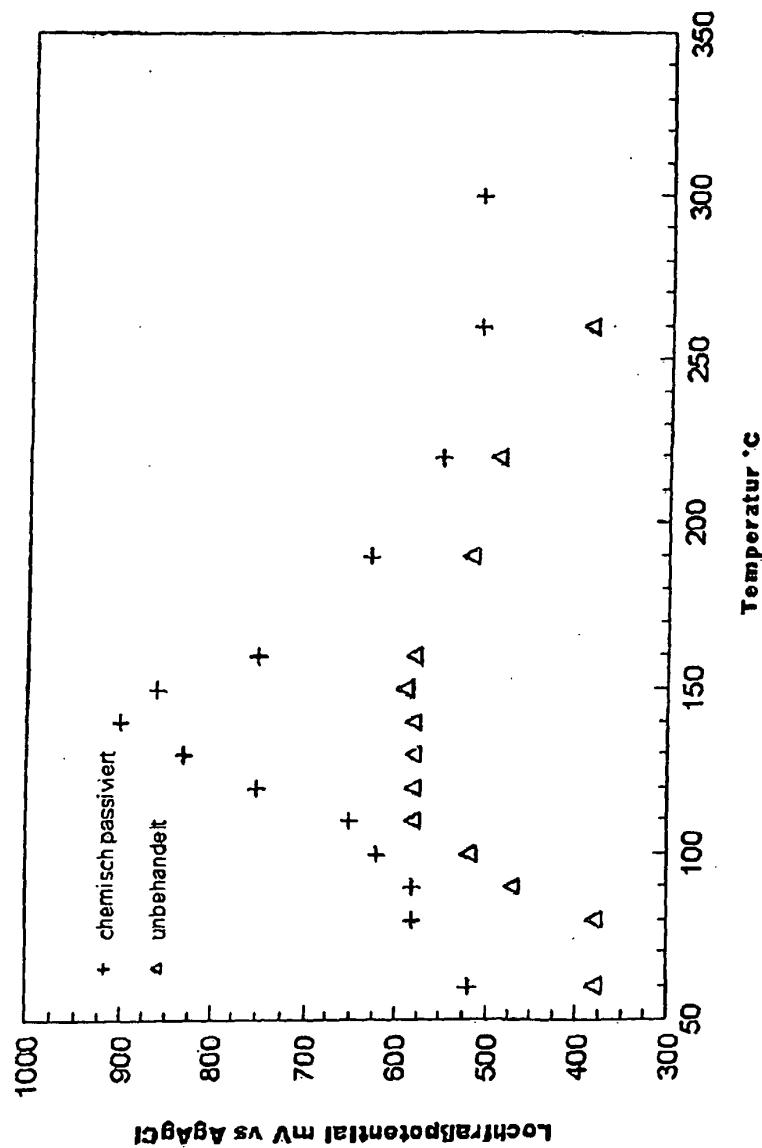
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le traitement chimique est effectué dans une solution aqueuse, à une température d'au plus 70 °C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le traitement chimique est effectué dans une solution aqueuse, pendant une durée de 1 à 4 heures. 5
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le traitement thermique, qui suit, est effectué dans une atmosphère d'air, une atmosphère de vapeur d'eau ou dans un mélange d'air et de vapeur d'eau. 10
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le traitement thermique, qui suit, est effectué à une température comprise dans une plage entre 80 °C et 280 °C. 15
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la température du traitement thermique, qui suit, se situe dans une plage entre 100 °C et 270 °C, de préférence entre 150 °C et 260 °C, lorsque l'acier inoxydable est un acier austénitique, qui présente une teneur de 16 à 20 % en poids de chrome et de 7 à 10 % en poids de nickel. 20
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la température lors du traitement thermique, qui suit, se situe dans une plage entre 100 °C et 190 °C, de préférence entre 120 °C et 160 °C, lorsque l'acier inoxydable est un acier ferritique, qui présente une teneur de 16 à 20 % en poids de chrome, et ne renferme sensiblement pas de nickel et/ou de molybdène. 25
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le traitement thermique, qui suit, est effectué pendant une durée d'au moins 2 minutes. 30
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le traitement thermique, qui suit, est effectué pendant une durée de 15 à 45 minutes. 40
13. Utilisation d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 12, pour augmenter la tenue à la corrosion de surfaces en acier inoxydable. 45
14. Utilisation d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 12, pour augmenter la capacité de résistance de surfaces en acier inoxydable, à l'encontre de changements de coloration d'origine thermique. 50

1.4301



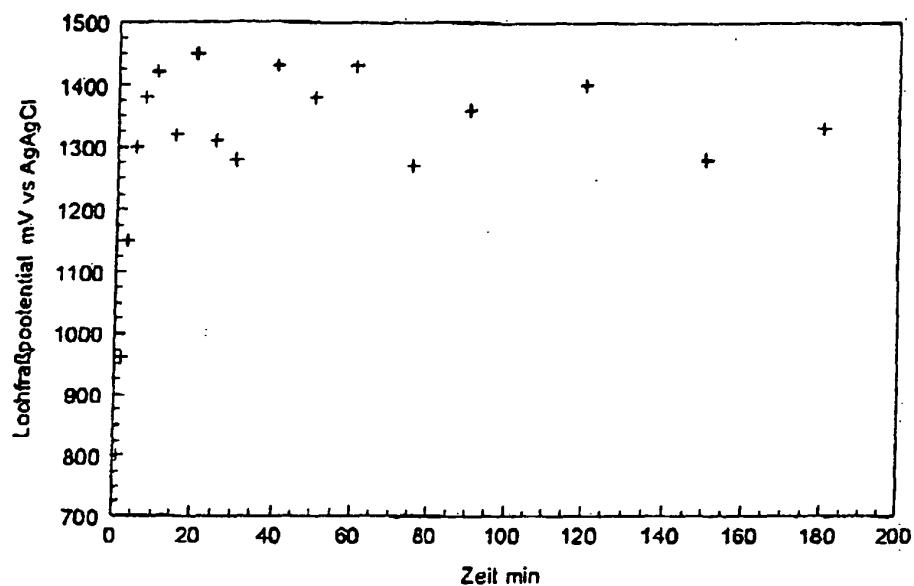
Figur 1

**1.4016**



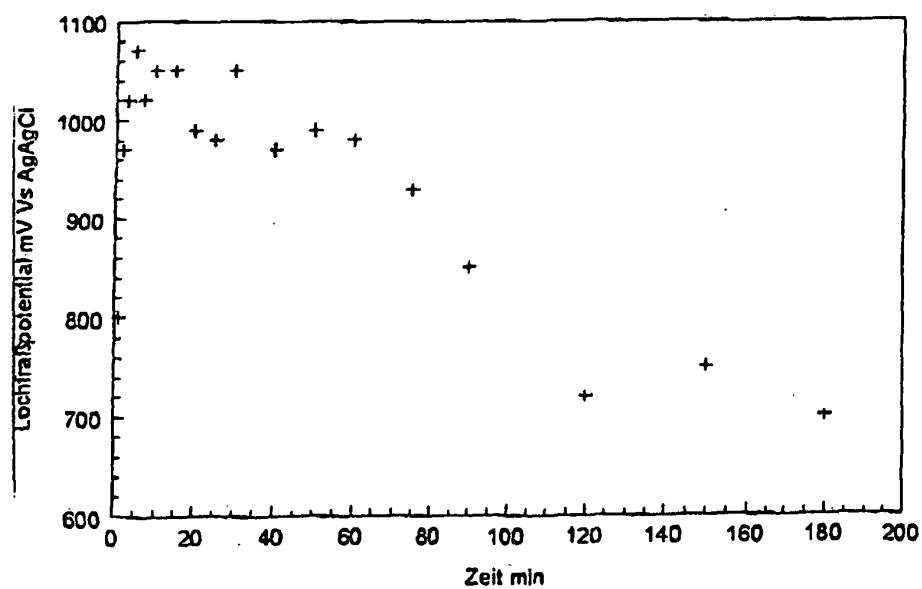
Figur 2

**1.4301 Zeitverhalten 140°C**



Figur 3

**1.4016 Zeitverhalten 140°C**



Figur 4

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 5354383 A [0005]
- DE 9214890 U1 [0020]
- EP 0596273 A [0020]
- WO 8800252 A1 [0020]
- EP 0776256 B1 [0036]
- DE 3991748 C2 [0036]