

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 407 755 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1217/98
(22) Anmeldetag: 15.07.1998
(42) Beginn der Patentedauer: 15.10.2000
(45) Ausgabetag: 25.06.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C23G 1/08**

(56) Entgegenhaltungen:
DE 2736255A1 US 5061321A GB 444865A
GB 889571A

(73) Patentinhaber:
ANDRITZ-PATENTVERWALTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-8045 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
WASSERBAUER BRIGITTA
WIEN (AT).
BRAUN EDGAR
WIEN-RODAUN (AT).
MARESCH GERALD DIPL.ING. DR.
MÖDLING, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUM BEIZEN VON EDELSTAHL

AT 407 755 B

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beizen von Edelstahl. Sie ist vornehmlich dadurch gekennzeichnet, daß der Edelstahl in einer wäßrigen Lösung von Salzsäure bei Temperaturen von mindestens 40 °C bis zu maximal dem Siedepunkt einer azeotropen Salzsäure behandelt und ein Oxidationsmittel der wäßrigen Salzsäure zugesetzt wird, wobei die Zugabe so erfolgt, daß mindestens ein Drittel, vorzugsweise die Hälfte der beim Beizangriff gelösten Metalle in Form von Fe(III)-chlorid vorliegt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beizen von Edelstahl, wobei unter Edelstahl die Qualitäten AISI 200, 300 und 400 nach den US Normen verstanden werden.

Das Beizen von Normalstahl mit Salzsäure hat sich in den letzten Jahren weltweit durchgesetzt und wird praktisch in allen Ländern und Stahlwerken benutzt. Beim Beizen von Edelstahl gab es bisher jedoch das technische Vorurteil, daß dies wegen der unterschiedlichen Zunderausbildung nicht möglich ist. Es hat sich jedoch als überraschender Effekt gezeigt, daß sehr wohl auch mit Salzsäure ein Beizeffekt erzielbar ist. Die notwendigen Beizzeiten zum Erzielen einer zunderfreien Oberfläche sind jedoch im Verhältnis zum Normalstahl extrem lang. So wird ein Stahlband der Qualität St 12 in maximal 30 sec. bei 80 °C gebeizt, ein vergleichbares Band der Qualität AISI 409 benötigt bei 90 °C bis zu 10 Minuten. Diese extrem langen Beizzeiten sind für den praktischen Betrieb unbrauchbar, da die notwendigen Beizanlagen zu lange werden würden.

So ist z.B. aus der DE 27 36 255 A1 ein Verfahren bekannt, das die Zugabe von Eisenchloridlösung zum Beizbad beschreibt, um einen rascheren Beizangriff zu ermöglichen.

Die GB 444 865 A beschreibt das Beizen von Edelstahl in Salzsäure gemeinsam mit bis zu 10 % Salpetersäure, wobei in geringen Mengen ein Oxidationsmittel zugegeben werden kann, allerdings nur gemeinsam mit einer heterozyklischen organischen Stickstoffverbindung. Es wird betont, daß die Zugabe des Oxidationsmittels nicht besonders kritisch ist und es fehlt auch der Hinweis, daß eine bestimmte Konzentration an Fe^{3+} im Bad einzuhalten ist.

Die GB 889 571 A beschreibt ein Beizbad bestehend aus Salzsäure, Salpetersäure und einem Zusatz von einer oberflächenaktiven Substanz, bestehend aus in der Hauptsache Ethylenoxid.

Weiters beschreibt die US 5 061 321 das Beizen von Elektroblech in Abhängigkeit von der Wickeltemperatur des Warmbandes. Es ist jedoch kein Hinweis auf Zugabe eines Oxidationsmittels oder Einstellung eines bestimmten Fe^{3+} Gehalts in der verwendeten Beizsäure zu finden.

Als überraschender Effekt hat sich gezeigt, daß bei Zugabe eines Oxidationsmittels zur verwendeten Salzsäure beim Beizen diese Beizzeit auf 50 % der vorhergehenden Zeit verkürzt werden kann. Als Oxidationsmittel können dabei alle üblichen Oxidationsmittel wie z. B. Salpetersäure, Chlor, Wasserstoffperoxid, Chlor-Sauerstoffverbindungen, sauerstoffhaltige Gase, andere chlorhaltige Säuren wie Perchlorsäure, Chromsauerstoffverbindungen wie CrO_3 und Fe(III)-chlorid verwendet werden. Als Maß für die Zugabe wird dabei die Oxidation des in der Beizsäure vorhandenen und durch den Beizangriff gelösten Eisens zu Fe(III)-chlorid verwendet.

Diese Konzentration muß nach der vorliegenden Erfindung mindestens ein Drittel, vorzugsweise aber die Hälfte der durch den Beizangriff gelösten Metalle betragen um einen entsprechenden Effekt in Bezug auf Beizzeit zu erzielen.

Die Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, daß der Edelstahl in einer wäßrigen Lösung von Salzsäure bei Temperaturen von mindestens 40 °C bis zu maximal dem Siedepunkt einer azeotropen Salzsäure behandelt und ein Oxidationsmittel der wäßrigen Salzsäure zugesetzt wird, wobei die Zugabe so erfolgt, daß mindestens ein Drittel, vorzugsweise die Hälfte der beim Beizangriff gelösten Stoffe in Form von Fe(III)-chlorid vorliegt.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel eine oder mehrere Substanzen aus folgenden Verbindungen Salpetersäure, Chlor, Wasserstoffperoxid, Chlor-Sauerstoffverbindungen, andere chlorhaltige Säuren wie Perchlorsäure, Chromsauerstoffverbindungen wie CrO_3 und Fe(III)-chlorid verwendet wird.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Fe(III)-chlorid in der Beizlösung durch Messung der Dichte, Leitfähigkeit, Redoxpotential oder photometrisch sowie einer Kombination dieser Meßmethoden bestimmt wird, wobei der Gehalt an Fe(III)-chlorid auf Basis des Meßwertes eingestellt bzw. geregelt werden kann.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

An einer Beizanlage, bestehend aus 3 Beizbottichen mit je 20 m Länge wurden mit einem Edelstahlband der Qualität AISI 409 Beizversuche durchgeführt. Die Betriebsbedingungen für die Anlage waren:

1. Beizbottich: 216 g Summe HCl, 85 g Eisen gelöst, davor 84 g als Fe^{2+} und ca. 1 g Fe^{3+} , 9 g Cr^{3+}/l

2. Beizbottich: 200 g Summe HCl, 60 g Eisen gelöst, davon 60 g als Fe^{2+} , 7 g Cr^{3+} /l
3. Beizbottich: 195 g Summe HCl, 35 g Eisen gelöst, davon 33 g als Fe^{2+} , 2 g als Fe^{3+} , 4 g Cr^{3+} /l

Temperatur in allen Beizbottichen $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Beizsäuren wurden dabei mit einer Menge von $150\text{ m}^3/\text{h}$ aus den Beizbottichen zugeordneten Zirkulationstanks in den Beizbottich gepumpt und diese Menge lief über die Abläufe wieder in den Zirkulationstank zurück.

Das erste Band wurde mit 30 m/min durch die Beizbottiche bewegt (Beizzeit 120 sec.) und war nach der Beize nahezu ungeheizt. Das gleiche Band wurde ein weiteres Mal durch die Beizbottiche gezogen und war danach erst zu ca. 50% entzundert. Erst nach einem weiteren Transport durch die Beizbottiche, diesmal mit einer Geschwindigkeit von 15 m/min war das Band zunderfrei. Die gesamte Beizzeit betrug daher 480 sec.

Beispiel 2

Vor dem nächsten Bund wurde durch Einleiten von gasförmigem Chlor in die Zirkulationstanks bzw. in die Beizbottiche die Konzentration an Fe(III)-chlorid in den Beizbottichen auf folgende Werte eingestellt:

1. Beizbottich: 216 g Summe HCl, 85 g Eisen gelöst, davon 54 g als Fe^{2+} und ca. 31 g Fe^{3+} , 9 g Cr^{3+} /l
2. Beizbottich: 200 g Summe HCl, 60 g Eisen gelöst, davon 38 g als Fe^{2+} , 22 g Fe^{3+} , 7 g Cr^{3+} /l
3. Beizbottich: 195 g Summe HCl, 35 g Eisen gelöst, davon 22 g als Fe^{2+} , 13 g als Fe^{3+} , 4 g Cr^{3+} /l

Temperatur in allen Beizbottichen $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Auch bei der reduzierten Geschwindigkeit von 15 m/min mußte das Band zwei Mal durch die Beizbottiche transportiert werden, um eine vollständig zunderfreie Oberfläche zu erzielen. Die gesamte Beizzeit betrug daher unverändert 480 sec.

Beispiel 3

Die Konzentration an Fe(III)-chlorid wurde daher vor dem nächsten Bund durch Zugabe von Wasserstoffperoxid in die Saugleitungen der Kreislaufpumpen weiter erhöht und auf folgende Werte eingestellt:

1. Beizbottich: 216 g Summe HCl, 85 g Eisen gelöst, davon 38 g als Fe^{2+} und ca. 47 g Fe^{3+} , 9 g Cr^{3+} /l
2. Beizbottich: 200 g Summe HCl, 60 g Eisen gelöst, davon 26 g als Fe^{2+} , 34 g Fe^{3+} , 7 g Cr^{3+} /l
3. Beizbottich: 195 g Summe HCl, 35 g Eisen gelöst, davon 15 g als Fe^{2+} , 20 g als Fe^{3+} , 4 g Cr^{3+} /l

Temperatur in allen Beizbottichen $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bereits nach dem ersten Durchlauf durch die Beizbottiche war das Band bei einer Geschwindigkeit von 15 m/min. zunderfrei. Die gesamte Beizzeit betrug bei diesem Versuch nur 240 sec.

Beispiel 4

Durch weitere Zugabe von Oxidationsmitteln, so daß alles Eisen in Form von Fe(III)-chlorid vorlag, konnte die Beizzeit nicht mehr wesentlich verkürzt werden. Das Diagramm in Fig. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche mit der entsprechenden Beizzeitverkürzung gemäß den Beispielen 1, 2, 3 und 4.

Durch eine Erhöhung der Beiztemperatur auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte die Geschwindigkeit auf 18 m/min. bei den oben angegebenen Konzentrationen gesteigert werden, so daß die gesamte Beizzeit im Beispiel 3 nur mehr 200 sec. betrug. Die Versuche wurden mit den Beizsäuren wie in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 angegeben gemacht, wobei die Temperatur auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht wurde. (Fig. 2)

Weitere Versuche mit Zugabe von anderen Oxidationsmitteln zeigten, daß mindestens 50% der gelösten Metalle als Fe(III)-chlorid vorliegen müssen, um eine entsprechende Reduktion der Beizzeit zu erzielen. So ergab zum Beispiel der Zusatz von Perchlorsäure zu den Beizbottichen in jeweils $10\text{ Vol. } \%$ der vorhandenen Menge eine Reduktion der Beizzeiten gemäß Fig. 3.

Als besonders vorteilhaft hat es sich auch bei den Versuchen herausgestellt, die Konzentrationen laufend zu überwachen, um sicherzustellen, daß stets ausreichend Oxidationsmittel dem Beizbad zugegeben wird.

Versuche mit anderen Edelstahlbändern der Qualitäten AISI 304, 316 sowie AISI 430 ergaben ähnliche Reduzierungen der Beizzeiten unter den oben angeführten Bedingungen. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen in Fig. 4 und Fig. 5 zusammengefasst.

In einer weiteren Serie von Versuchen wurden zwischen den einzelnen Beizbottichen Bürsten installiert, die die Oberfläche des Bandes vom lose anhaftenden Zunder befreien. Dadurch konnte generell bei allen Versuchen eine weitere Reduktion der Beizzeit von 5 - 10 % erreicht werden. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Bürsten erwiesen, die in ihren Borsten abrasive Partikel wie Siliziumcarbid oder Aluminiumoxid eingebettet hatten.

PATENTANSPRÜCHE :

1. Verfahren zum Beizen von Edelstahl, dadurch gekennzeichnet, daß der Edelstahl in einer wäßrigen Lösung von Salzsäure bei Temperaturen von mindestens 40 °C bis zu maximal dem Siedepunkt einer azeotropen Salzsäure behandelt und ein Oxidationsmittel der wäßrigen Salzsäure zugesetzt wird, wobei die Zugabe so erfolgt, daß mindestens ein Drittel, vorzugsweise die Hälfte der beim Beizangriff gelösten Metalle in Form von Fe(III)-chlorid vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel eine oder mehrere Substanzen aus folgenden Verbindungen Salpetersäure, Chlor, Wasserstoffperoxid, Chlor-Sauerstoffverbindungen, andere chlorhaltige Säuren wie Perchlorsäure, Chromsauerstoffverbindungen wie CrO_3 und Fe(III)-chlorid verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der obigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Fe(III)-chlorid in der Beizlösung durch Messung der Dichte, Leitfähigkeit, Redoxpotential oder photometrisch sowie einer Kombination dieser Meßmethoden bestimmt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Fe(III)-chlorid auf Basis des Meßwertes eingestellt bzw. geregelt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Oxidationsmittels proportional der durchgesetzten Bandoberfläche erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Oxidationsmittels proportional den durch die Beizanlage durchgesetzten Tonnen erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Oxidationsmittels in die Saugleitung der Umwälzpumpe jedes einzelnen Beizbottichs erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Oxidationsmittels in den jeden Beizbottich zugeordneten Zirkulationstank erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mittels Bürsten, die zwischen den einzelnen Beizbottichen installiert sind, die Oberfläche des Bandes mechanisch gereinigt wird.

HIEZU 2 BLATT ZEICHNUNGEN

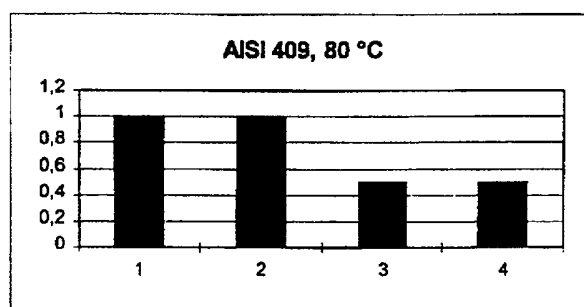


FIG. 1

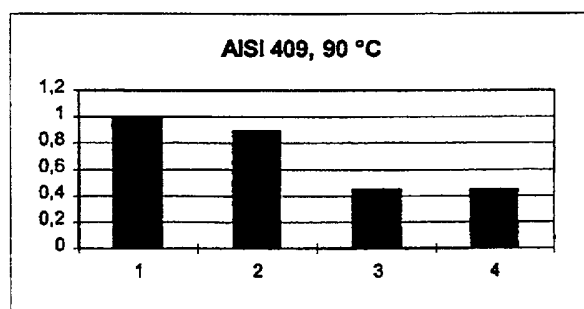


FIG. 2

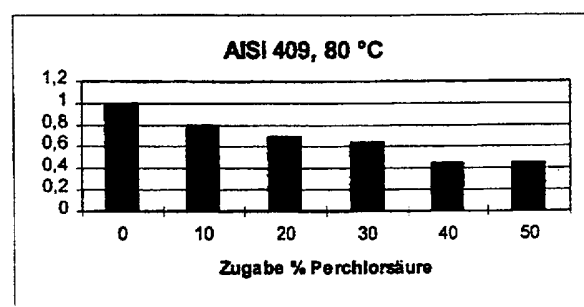


FIG. 3

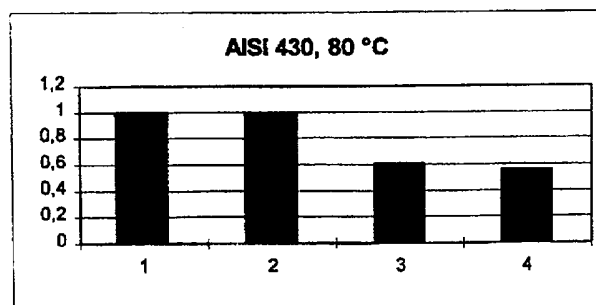


FIG. 4

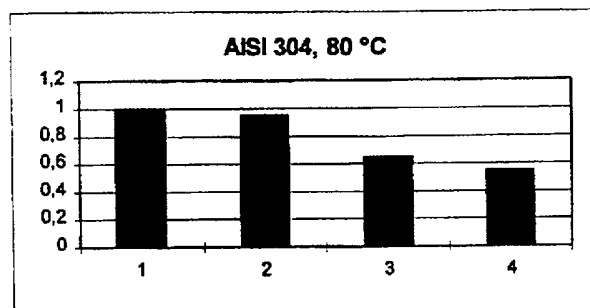


FIG. 5