



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

AT 408 451 B

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1949/99  
(22) Anmeldetag: 18.11.1999  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.04.2001  
(45) Ausgabetag: 27.12.2001

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C21D 9/52  
C25F 1/06, 3/24

(56) Entgegenhaltungen:  
EP 0346547A1 JP 62-250200A JP 1-234595A  
JP 7-216591A JP 10-147900A US 4450058A  
US 4612095A US 4851092A WO 99/39028A1

(73) Patentinhaber:  
ANDRITZ AG  
A-8045 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:  
STARCEVIC JOVAN DIPL.ING. DR.  
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EDELSTAHLBÄNDERN MIT VERBESSERTEN  
OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

AT 408 451 B

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Edelstahlbändern mit verbesserten Oberflächeneigenschaften. Sie ist vornehmlich dadurch gekennzeichnet, daß das Edelstahlband erst einem Blankglühprozeß und anschließend einer elektrochemische Behandlung bei Stromdichten bis zu 200 A/dm<sup>2</sup> unterworfen wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Edelstahlbändern mit verbesserten Oberflächeneigenschaften.

Grundsätzlich ist zwischen einem Blankglühprozess und einem Glühen von Kaltband zu unterscheiden. Bei letzterem entsteht eine dicke Oxidschicht (Zunder), die durch Beizen entfernt werden muß, um eine ausreichend gute Oberfläche zu erhalten. Beim Blankglühen hingegen ist die Oberfläche bereits blank, wobei lediglich unregelmäßig verteilte Fehler behoben werden sollen. Bei den bisher bekannten Verfahren der Beize wird die Oberfläche nach einem Blankglühen durch den unregelmäßigen Angriff fleckig, was die Qualität des Bandes mindert.

Eine Blankglühanlage besteht aus einem Blankglühofen und einer vorgeschalteten Entfettung. Der Ofen wird mit einer Wasserstoffatmosphäre betrieben so daß bei den hohen Glühtemperaturen keine Verzunderung des Bandes stattfinden kann. In der Ofenatmosphäre ist jedoch, in Spuren, auch Sauerstoff vorhanden. Je nach der Höhe des Taupunktes bilden sich Oxidschichten am Band. Besonders während der Inbetriebnahme, kann es vorkommen, daß höhere Sauerstoffkonzentrationen vorliegen so daß die Oxidbildung so intensiv wird, daß sie durch Anlauffarben sichtbar wird. Für die Behebung solcher Probleme wurden viele Blankglühanlagen mit einer elektrochemischen Salpetersäure-Behandlung im Auslaufteil ausgestattet. Der Erfolg der Behandlung ist jedoch nicht genau quantifizierbar - manchmal hat das Band nach der Behandlung noch stärkere Anlauffarben. Tatsache ist, daß die meisten neugebauten Blankglühanlagen ohne diese elektrochemische Salpetersäure Nachbehandlung geplant und gebaut werden. Das liegt vor allem daran, daß die Ofenatmosphäre wesentlich besser kontrolliert wird und der Taupunkt nicht mehr in dem Ausmaß wie früher schwankt.

Der Vorteil einer Blankglühanlage ist es, daß die erzielbaren Oberflächenqualitäten sehr hohe Glanzwerte und sehr geringe Rauhigkeitswerte auf aufweisen. Der Nachteil jedoch ist, daß im Vergleich zu einem konventionell hergestellten, geglühten und gebeizten, Edelstahlkaltband das auf der Blankglühanlage hergestellte Material eine andere Oberflächenzusammensetzung aufweist, welche die nachfolgenden mechanischen Weiterverarbeitungsschritte nachteilig beeinflußt:

Streckrichten

- Dressieren
- Stanzen
- Tiefziehen

Das BA-Material (Material nach einem Blankglühofen - „bright annealing“) kann immer wieder große Schwierigkeiten bereiten, wenn es zur Planheitsverbesserung auf der Streckbiegerichtmaschine gefahren wird. Es kann zur Belegung der Walzen durch Ablagerungen aus der Bandoberfläche kommen und es können Mikrorisse in der Bandoberfläche entstehen welche nachteilig den Glanzgrad beeinflussen.

Beim Dressieren ergeben sich durch die harten Partikel, die sich an der Oberfläche des BA-Materials befinden, wesentlich kürzere Standzeiten der Arbeitsrollen.

Die gleiche Problematik der kürzeren Standzeiten der Werkzeuge ist gegeben beim Stanzen und Tiefziehen des BA-Materials. Weiters können die moderne Stanzmaschinen, welche bis zu 1000 Stanzungen pro Minute schaffen können, mit dem BA-Material oft die Produktivität nicht erreichen. Bei dem Tiefziehverfahren ist oft die Präzision nicht gegeben, wenn das Material verschiedene Reibungswerte an der Oberfläche aufweist.

Es sind bereits verschiedene Verfahren bekannt. Die US 4 612 095 A (Ormata et al.) beschreibt ein Verfahren bei dem eine nitrathältige Säure eingesetzt wird, um den Korrosionswiderstand zu erhöhen. Auch sind die angewandten Stromdichten gering (meist  $2,5 \text{ A/dm}^2$ ). Damit können die geforderten hochglänzenden Oberflächen nicht erreicht werden. Außerdem tritt bei höheren Stromdichten  $\text{NO}_x$ -Bildung auf. Die JP 1-1234595 A (Kawasaki Steel Corp.) beschreibt ebenfalls ein Verfahren mit nitrathältigem Elektrolyten. Die JP 7-216591 A (Nissin Steel Co Ltd.) beschreibt ein Verfahren mit Phosphorsäure. Auch hier kann nicht die geforderte Oberflächengüte erreicht werden. Die JP 10-147900 A (Kawasaki Steel Corp.) beschreibt ein Verfahren mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure bei dem bei höheren Stromdichten ebenfalls  $\text{NO}_x$  entsteht.

Ziel der Erfindung ist es daher ein Verfahren zu schaffen, bei dem die nachfolgenden mechanischen Behandlungsschritte wesentlich erleichtert werden und eine wesentlich bessere Verarbeitbarkeit mit längeren Werkzeugstandzeiten gegeben ist.

Die Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, daß das Edelstahlband erst einem

Blankglühprozeß und anschließend einer elektrochemische Behandlung bei Stromdichten bis zu 200 A/dm<sup>2</sup> unterworfen wird, wobei die elektrochemische Behandlung in sulfathältigem (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Elektrolyt erfolgt. Der Vorteil höherer Stromdichten liegt vor allem darin, daß die Bandoberfläche elektrochemisch poliert wird und daß sich höhere Potentiale auf der Bandoberfläche einstellen und dadurch der Reinigungseffekt gesteigert wird. Der Vorteil der Behandlung mit sulfathältigem Elektrolyt besteht darin, daß die Reinigung der Bandoberfläche von den harten Ablagerungen im Hinblick auf Abtragsrate und Rauigkeit zum Glanzgrad optimiert werden kann und das Anodenmaterial kein wesentliches Problem darstellt. (Blei od Si-Guss)

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei pH-Werten zwischen 4 und 12, vorzugsweise bei etwa pH 7, eingesetzt wird. Bei kleinen pH-Werten ergeben sich größere Abtragsraten bei den, neutralen und alkalischen, d.h. höheren pH-Werten ergibt sich ein Elektropoliereffekt so daß die harten Verunreinigungen von der Bandoberfläche entfernt werden können und gleichzeitig ein Zuwachs an Glanzgrad gegeben ist.

Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 30 °C und 95 °C, vorzugsweise etwa 85 °C, beträgt. Der Vorteil, der sich bei einer genauen Temperatureinstellung ergibt, liegt darin, daß dadurch zwischen höheren Abtragsraten und dem Elektropoliereffekt die jeweilige Elektrolytlösung eingestellt werden kann.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Ladungsdichten zwischen 100 C/dm<sup>2</sup> und 3000 C/dm<sup>2</sup> vorzugsweise etwa 500 C/dm<sup>2</sup> erfolgt. Bei Elektrolyteinstellungen, wie z.B. pH=7 und Stromdichten bei etwa 50A/dm<sup>2</sup> überwiegt der Elektropoliereffekt. Je länger die Behandlung ist, d.h. je größer die Ladungsdichte ist, mit der das Band behandelt wurde, ergeben sich zunehmend höhere Glanzgrade.

Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 20 und 200 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 50 A/dm<sup>2</sup>, beträgt.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit einer Konzentration an freier Säure von mindestens 5 g/l eingesetzt und das Redox-Potential durch Zugabe von Substanzen zur Veränderung des Redox-Potentiales (Metallionen, Oxidationsmittel), vorzugsweise durch Chromationen (Cr<sup>6+</sup>) auf etwa 860 mV eingestellt wird. Gegenüber dem reinen Schwefelsäureelektrolyt ergibt sich hierbei der Vorteil der hohen Abtragsraten, wobei gleichzeitig die Glanzwerte wesentlich weniger herabgesetzt werden.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 20 und 95 °C, vorzugsweise etwa 50 °C, beträgt. Der Vorteil, der sich bei einer genauen Temperatureinstellung ergibt, liegt darin, daß dadurch zwischen höheren Abtragsraten und dem Elektropoliereffekt die jeweilige Elektrolytlösung eingestellt werden kann.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Ladungsdichten zwischen 100 C/dm<sup>2</sup> und 3000 C/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 350 C/dm<sup>2</sup>, beträgt. Bei Elektrolyteinstellungen, wie z.B. pH=7 und Stromdichten bei etwa 50A/dm<sup>2</sup> überwiegt der Elektropoliereffekt. Je länger die Behandlung ist, d.h. je größer die Ladungsdichte ist, mit der das Band behandelt wurde, ergeben sich zunehmend höhere Glanzgrade. Die extrem hohen Ladungsdichten bringen den Vorteil, daß relativ schlechtes BA-Material von der Oberflächencharakteristik her (=Glanzgrad) aufgewertet werden kann.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 5 und 100 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 40 A/dm<sup>2</sup>, beträgt.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit einer Konzentration von mindestens 5 g/l freier Säure eingesetzt wird. Der Vorteil dieser Fahrweise liegt darin, daß relativ hohe Abtragsraten erzierbar sind.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Ladungsdichten zwischen 100 C/dm<sup>2</sup> und 3000 C/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 150 C/dm<sup>2</sup>, beträgt. Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 20 und 95 °C, vorzugsweise etwa 30 °C, beträgt.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 5 und 100 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 30 A/m<sup>2</sup> beträgt.

Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß Substanzen zur Oxidation bzw. Reduktion der gelösten Metallionen zugesetzt werden.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt

Alkalisulfat, Erdalkalisulfat oder Amonsulfat eingesetzt wird.

Im Rahmen der Versuche für das Beizen von Edelstahl mit dem elektrochemischen Beizverfahren wurde auch versucht das BA Material auf diese Art zu behandeln. Dabei wurden auch verschiedene Elektrolyte unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet. Die wichtigsten Daten für die einzelnen Elektrolyte sind in den folgenden Versuchsbeispielen zusammengefaßt.

Nachdem bei den BA - Materialqualitäten die Oberflächeneigenschaften (Glanzgrad, Farbe) oft im Vordergrund stehen wurden Untersuchungen durchgeführt um festzustellen, in wieweit die Glanzgrade (Rauigkeit) mit verschiedenen Elektrolyteinstellungen (pH-Wert, Temperatur, Redoxpotential) beeinflußbar sind.

10

Ausführungsbeispiele:

**Versuch 1:**

BA Material (nach einem Blankglühofen) wurde mit Schwefelsäureelektrolyt ( $H_2SO_4 = 50g/l$ ;  $Fe^{2+} = 7 g/l$ ,  $Fe^{3+} = 7g/l$ ,  $T=70 ^\circ C$ , Redoxpotential=480mV) behandelt. Die Glanzwerte bei  $60^\circ$  sind, nach einer Behandlung mit bis zu  $1000 C/dm^2$ , von 400 bis auf 330 gefallen.

Die Glanzmessung wurde mit dem Glanzmeßgerät: REFO 3-D (Reflektometer von der Fa. Dr. Lange) durchgeführt.

Es wurde der M-Modus eingesetzt und das Gerät mit dem Standard Metall gemäß ISO 7668 kalibriert. Die Glanzmessungen wurden bei einem Meßwinkel von  $60^\circ$  durchgeführt. Vor jeder Meßserie wurde das Glanzmeßgerät auf dem Standard Metall (Typ Nr.: LZM155) kalibriert.

Die Metallstandards werden bei der Bundesanstalt für Material - Prüfung (BAM) in Berlin gemäß ISO 7668 gegen einen Quarzkeil kalibriert. ( $20^\circ$  ca. 1900,  $60^\circ$  ca. 800,  $85^\circ$  ca. 150)

Das Redoxpotential wurde gegenüber einer Wasserstoffelektrode gemessen.

**Versuch 2:**

BA Material wurde mit Redox-Elektrolyt ( $H_2SO_4 = 50g/l$ ,  $Fe^{3+}=14g/l$ ,  $Cr^{6+}=1g/l$ , Redoxpotential=860mV) behandelt. Die Glanzwerte bei  $60^\circ$  sind, nach einer Behandlung mit bis zu  $1000C/dm^2$ , von 400 bis auf 370 gefallen.

**Versuch 3:**

BA Material wurde mit Neutralelektrolyt ( $Na_2SO_4$ ,  $pH=6$ ,  $T=85 ^\circ C$ ) behandelt. Die Glanzwerte bei  $60^\circ$  sind, nach einer Behandlung mit bis zu  $1000C/dm^2$ , von 400 bis auf 440 gestiegen.

35

Nach einer Behandlung mit ca.  $1000 C/dm^2$  in einem pH-neutralen  $Na_2SO_4$  -Elektrolyt stellte sich heraus, daß anhand des empirischen Tests die Tiefzieheigenschaften des BA Materials wesentlich verbessert wurden. Weiters konnte auch unter dem Elektronenmikroskop, bei einer Vergrößerung von 15000, beobachtet werden, daß die in Spuren vorhandenen Ablagerungen auf der Bandoberfläche (wahrscheinlich Oxidreste) nicht mehr da sind. Weiteres wurden Tiefenprofile mittels abspinnen mit Auger-Elektronen aufgenommen. Hierbei konnten folgende Unterschiede in der Zusammensetzung der Schichten beobachtet werden. Der Schnittpunkt zwischen Sauerstoff und Eisen ist in etwa vergleichbar. Die Sauerstoffdurchdringung ist bei unbehandelten Proben wesentlich tiefer (bis ca. 15 nm) als bei behandelten (bis ca. 8 nm). Die Kohlenstoff-Konzentration der unbehandelten Proben weist höhere Werte auf, als die der behandelten Proben.

40

Nach diesen, positiven Vorversuchen wurden auf der Versuchsanlage mehrere Bunde des blankgeglühten Materials elektrochemisch behandelt. Mit dem so produzierten Material (ca. 10 t) wurden anschließend zwei Tests durchgeführt. Der erste war ein Versuch auf der Streckbiegerichtmaschine. Hier wurde bestätigt, was die Oberflächenanalysen schon angedeutet hatten - es waren durch das weichere Material die Walzen kaum beschädigt und es konnten auch keinerlei Beschädigungen der Bandoberfläche durch sog. „Mikrokratzer“ festgestellt werden. Als zweiter Versuch wurde die Auswirkung der neuen elektrochemischen Behandlung auf die Standzeit der Tiefziehwerkzeuge untersucht. Erwartungsgemäß stellte sich dabei heraus, daß die Standzeit durch die Behandlung günstig beeinflußt wird.

45

Die Fotos Fig. 1a und 1b zeigen REM-(Rasterelektronenmikroskop) Aufnahmen mit 1.000

facher Vergrößerung unbehandelt (Fig. 1a) und behandelt (Fig. 1b), wobei die Behandlung mit 70 A/dm<sup>2</sup>, einer Temperatur von 85 °C und einer Beladungsdichte von 500 C/dm<sup>2</sup> erfolgte.

Die Fotos Fig. 2a und 2b zeigen analoge Aufnahmen bei 15.000 facher Vergrößerung. Deutlich ist erkennbar, daß die Partikel auf der Bandoberfläche nach der Behandlung nicht mehr vorhanden sind.

Bei allen Versuchen wurden die Tiefzieheigenschaften verbessert. Bei den etwas angerauhten Proben (Versuch 1 und 2) wurde ein zusätzlicher Effekt durch verbesserte Ölhaftung erzielt.

Damit wird ein Verfahren verwirklicht, welches ermöglicht, einerseits die chemische Zusammensetzung und andererseits die physikalischen Eigenschaften der Bandoberfläche des BA-Materials so zu beeinflussen, daß die nachfolgenden mechanischen Behandlungsschritte wesentlich erleichtert werden und eine wesentlich bessere Verarbeitbarkeit mit längeren Werkzeugstandzeiten gegeben ist.

## 15 PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Edelstahlbändern mit verbesserten Oberflächeneigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelstahlband erst einem Blankglühprozeß und anschließend einer elektrochemischen Behandlung bei Stromdichten bis zu 200 A/dm<sup>2</sup> unterworfen wird, wobei die elektrochemische Behandlung in sulfathältigem (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Elektrolyt erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei pH-Werten zwischen 4 und 12, vorzugsweise bei etwa pH 7, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 30 °C und 95 °C, vorzugsweise etwa 85 °C, beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Ladungsdichten zwischen 100 C/dm<sup>2</sup> und 3000 C/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 500 C/dm<sup>2</sup> erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 20 und 200 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 50 A/dm<sup>2</sup>, beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit einer Konzentration an freier Säure von mindestens 5 g/l eingesetzt und das Redox-Potential durch Zugabe von Substanzen zur Veränderung des Redox-Potentiales (Metallionen, Oxidationsmittel), vorzugsweise durch Chromationen (Cr<sup>6+</sup>) auf etwa 860 mV eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 20 °C und 95 °C, vorzugsweise etwa 50 °C, beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Ladungsdichten zwischen 100 C/dm<sup>2</sup> und 3000 C/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 350 C/dm<sup>2</sup>, beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 5 und 100 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 40 A/dm<sup>2</sup>, beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit einer Konzentration von mindestens 5 g/l freier Säure eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit Ladungsdichten zwischen 100 C/dm<sup>2</sup> und 3000 C/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 150 C/dm<sup>2</sup>, beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 20 °C und 95 °C, vorzugsweise etwa 30 °C, beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 5 und 100 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 30 A/m<sup>2</sup> beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Substanzen zur Oxidation bzw. Reduktion der gelösten Metallionen zugesetzt werden oder Substanzen welche selbst das Redox-Potential des Elektrolyts verändern.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Alkalisulfat, Erdalkalisulfat oder Ammonsulfat eingesetzt wird.

**A T 4 0 8 4 5 1 B**

**HIEZU 2 BLATT ZEICHNUNGEN**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

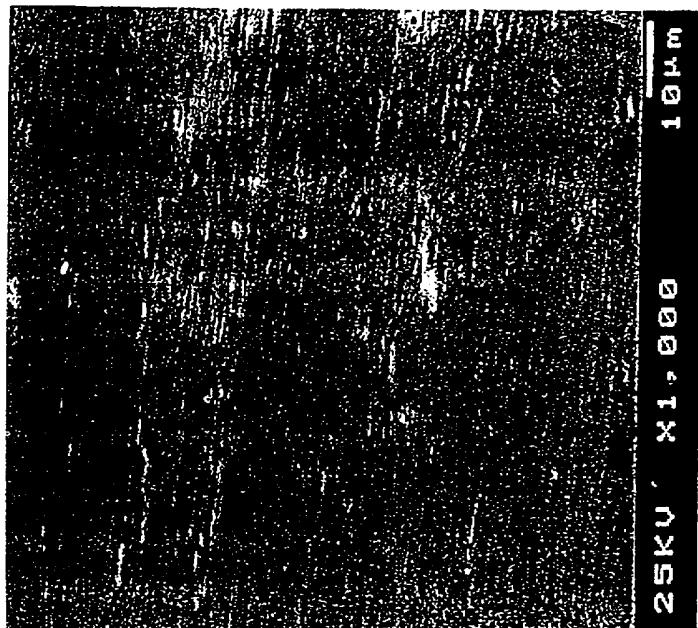


Fig. 1b

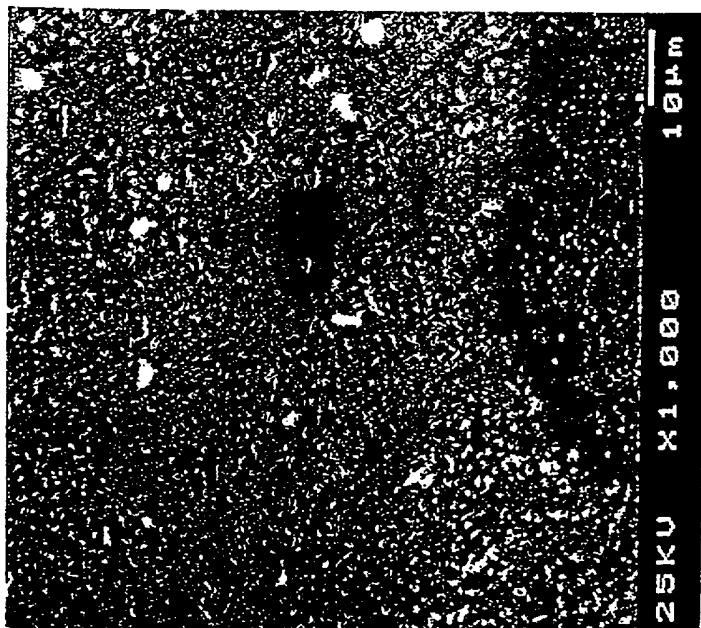


Fig. 1a

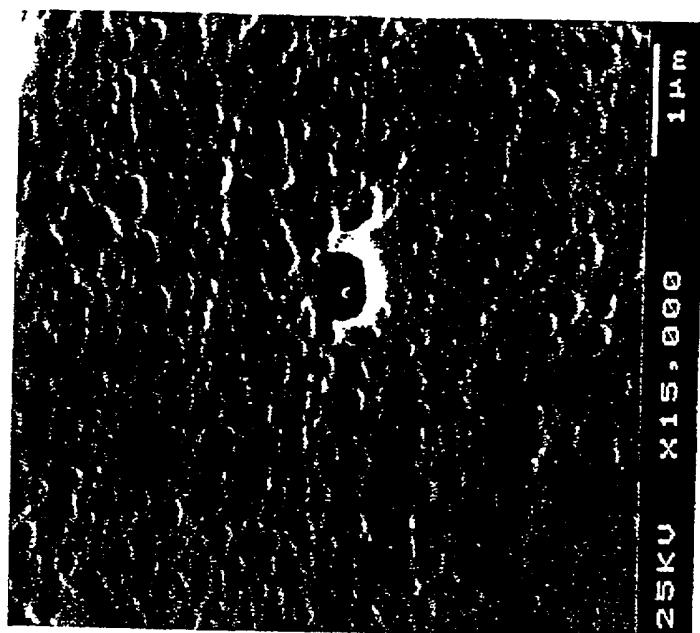


Fig. 2b

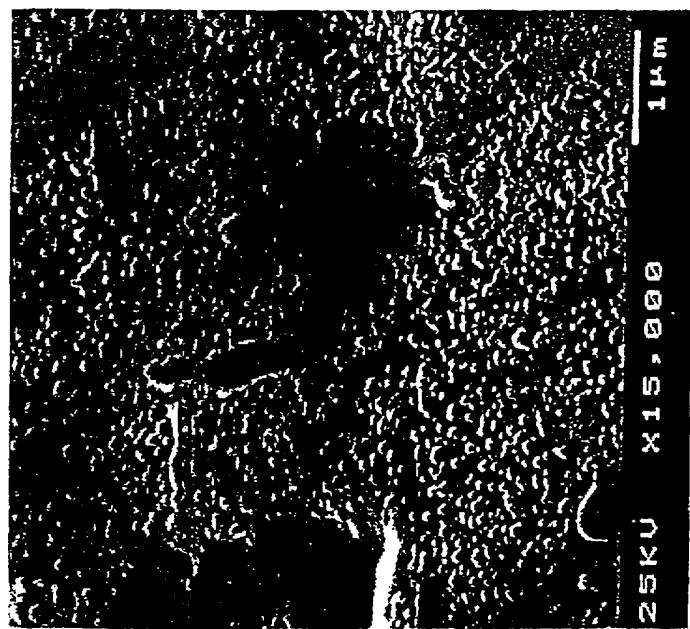


Fig. 2a