

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84111757.5

51 Int. Cl.⁴: **C 25 D 7/06**
C 25 D 5/02

22 Anmeldetag: 02.10.84

30 Priorität: 06.12.83 DE 3343978

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.07.85 Patentblatt 85/27

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Hoesch Aktiengesellschaft
Eberhardstrasse 12
D-4600 Dortmund 1(DE)

72 Erfinder: Bechem, Werner
Im Henkenhof 17
D-5912 Hilchenbach(DE)

72 Erfinder: Peters, Hubertus
Grabbeplatz 17
D-4600 Dortmund(DE)

72 Erfinder: Solms, Jürgen
Heinsberger Strasse 52
D-5912 Hilchenbach(DE)

72 Erfinder: Wolfhard, Dietrich, Dr.
Schulzstrasse 7
D-4600 Dortmund(DE)

54 Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Abscheiden von Metallen.

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen elektrolytischen Abscheiden von Metallen aus wässrigen Lösungen der Metallsalze auf Metallband unter Anwendung einer hohen Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten zwischen Anode und Kathode zur Erreichung hoher Stromdichten bei niedrigen Spannungen, insbesondere zum elektrolytischen Beschichten von Stahlband mit Nichteisenmetallen, vorzugsweise Zink. Um insbesondere bei einer einseitigen Bandbeschichtung einen sehr geringen Abstand zwischen der Anode und Kathode einstellen und regeln zu können, geringe Spannungsverluste im Elektrolyten und dementsprechend eine geringere Wärmeentwicklung zu erzielen, einen sehr schnellen Austausch des Elektrolyten im Spalt zwischen der Anode und der Kathode herbeizuführen, eine hohe Stromdichte zu erreichen und schließlich durch eine sehr geringe Zugspannung des zu beschichtenden Bandes die technologischen Werte des Bandes nicht zu beeinträchtigen, wird vorgeschlagen, daß das Metallband als Kathode an einer sich bewegend Anode vorbeigeführt und in den zwischen Anode und Kathode gebildeten Spalt ständig frische Elektrolytlösung eingeführt wird.

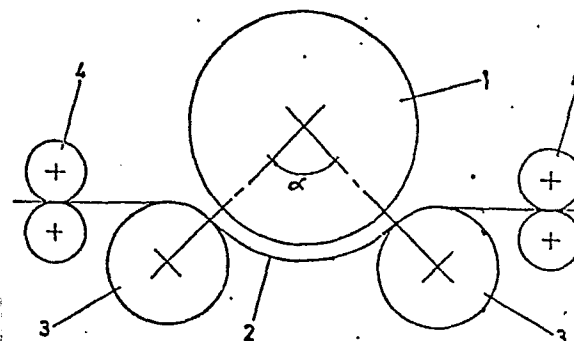


Fig. 1

Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Abscheiden von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Abscheiden von Metallen aus wässrigen Lösungen der Metallsalze auf Metallband unter Anwendung einer hohen Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten zwischen Anode und Kathode zur Erreichung hoher Stromdichten bei niedrigen Spannungen, insbesondere zum elektrolytischen Beschichten von Stahlband mit Nichteisenmetallen, vorzugsweise mit Zink, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, in elektrolytischen Bandveredelungsanlagen lösliche oder unlösliche Anoden, die in Anlagen mit horizontaler, vertikaler oder radialer Bandführung im Veredelungsteil verwendet werden, einzusetzen.

Diese Anoden sind üblicherweise justierbar und, sofern es sich um lösliche Anoden handelt, verschiebbar und auswechselbar. Die Anoden sind bezüglich der Bandlauf-richtung nicht beweglich. Die bekannten Nachteile solcher Anlagen sind u.a. bedingt durch die einzuhaltenden Mindestabstände zwischen dem zu veredelnden, kathodisch geschalteten Band und den Anoden. Diese Abstände sind notwendig, um eine Berührung des Bandes mit den Anoden zu verhindern. Durch die beim Walzen des Bandes u.a. auftretenden Zugspannungsunterschiede kommt es häufig zu einer gewissen Welligkeit der Bandkante und/oder der Bandmitte, die bei horizontalen und vertikalen Veredelungsanlagen Band-Anoden-Abstände von mindestens ca. 10 - 50 mm notwendig macht. Diese Abstände führen beim galvanischen Prozeß zu erheblichen Spannungsverlusten, die sich aus der Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten und dem Abstand der Anode zu der Kathode ergeben, wodurch erhebliche Verfahrenskosten bedingt sind. Darüberhinaus werden die Spannungsverluste im Elektrolyten in Joul'sche Wärme umgesetzt, die eine zusätzliche Kühlung des Elektrolyten erforderlich macht.

Die Wirtschaftlichkeit von elektrolytischen Bandveredelungsanlagen, z.B. von Anlagen zur Verzinkung von Stahlband, hängt u.a. von der Möglichkeit ab, bei vertretbaren Spannungen hohe Stromdichten beim galvanischen Prozeß zu erzielen. Neben der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten hängt die maximal erreichbare Stromdichte von der Dicke der die galvanische Reaktionskinetik bestimmenden Nernst'schen und Prandl'schen Grenzschichten ab. Zur Verringerung dieser Grenzschichtdicken werden bei neueren Anlagen hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Elektrolyten angewendet. Bei den erwähnten Abständen zwischen der Anode und dem zu beschichtenden Band müssen zu diesem Zweck große Mengen des Elektrolyten umgepumpt werden, was die Installation entsprechender Pumpaggregate mit hohem Energieverbrauch erforderlich macht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mittels dessen die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden und mittels dessen insbesondere bei einer einseitigen Bandbeschichtung ein sehr geringer Abstand zwischen der Anode und Kathode einstellbar und regelbar ist, geringe Spannungsverluste im Elektrolyten und dementsprechend eine geringere Wärmeentwicklung erzielt wird, ein sehr schneller Austausch des Elektrolyten im Spalt zwischen der Anode und der Kathode herbeigeführt und eine hohe Stromdichte erreicht wird und schließlich durch eine sehr geringe Zugspannung des zu beschichtenden Bandes die technologischen Werte des Bandes nicht beeinträchtigt werden.

Nach der Erfindung wird diese Aufgabe in der Weise gelöst, daß das Metallband als Kathode an einer sich bewegenden Anode vorbeigeführt und in den zwischen Anode und Kathode gebildeten Spalt ständig frische Elektrolytlösung eingeführt wird. Auf diese Weise wird ein hydrodynamisch tragender Strömungszustand des Systems erzielt.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist bevorzugter Weise so aufgebaut, daß in einem Elektrolytbad ein als Anode geschalteter und angetriebener Metallzylinder angeordnet ist, um den das als Kathode geschaltete, zu veredelnde Metallband geführt ist. Weitere bevorzugte Verfahrens- und

Vorrichtungsmerkmale ergeben sich aus den Unteransprüchen und den nachfolgenden Ausführungsbeispielen.

Die Vorteile des Verfahrens und der Vorrichtung nach der Erfindung sind insbesondere darin zu sehen, daß ein sehr kleiner und leicht regelbarer Abstand bzw. Spalt zwischen der Anode und der Kathode einstellbar ist und somit geringe Spannungsverluste im Elektrolyten entstehen und eine geringe Wärmeentwicklung (Joul'sche Wärme) zu beobachten ist. Es werden ferner durch einen sehr schnellen Elektrolytaustausch mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 bis ca. 500 m/sec in dem Spalt zwischen Anode und Kathode genügend Metallionen an die Kathodenoberfläche herangeführt, so daß für die Bandbeschichtung hohe Stromdichten erreicht werden. Zur Durchführung des Verfahrens werden weiterhin nur sehr niedrige Bandzüge erforderlich, so daß die technologischen Werte des Bandes nicht beeinträchtigt werden. Alle diese Vorteile münden letztendlich in Beschichtungskosten für das Metallband, die gegenüber den bisherigen Kosten als gering zu bezeichnen sind.

Das Verfahren nach der Erfindung ist in den Fig. 1 bis 3 der Zeichnung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Nach einer üblichen Vorbehandlung des kaltgewalzten Metallbandes, insbesondere des Stahlbandes 2, nämlich einer Reinigung durch Vorentfettung und Beizen, wird das Stahlband 2 um einen Metallzylinder 1, der in einem Elektrolytbad angeordnet und mittels eines nicht dargestellten Motors angetrieben wird, geführt. Das als Kathode geschaltete Stahlband 2 wird mittels angetriebener Rollensätze, die nicht dargestellt sind, mit einem für Bandveredelungsanlagen üblichen Bandzug von $2 - 50 \text{ N/mm}^2$ über Umschlingungsrollen 3 mit einem Umschlingungswinkel von α ca. 90° um einen als unlösliche Anode ausgebildeten Metallzylinder 1 geführt.

Durch den z.B. in der gleichen Richtung wie das Stahlband 2 umlaufenden Metallzylinder 1 wird in den Spalt zwischen Metallzylinder 1 und Stahlband 2 Elektrolyt gepumpt bzw. eingebracht, so daß das Stahlband 2 durch den Elektrolyten unterhalb der umlaufenden Oberfläche des Metallzylinders 1 getragen wird, ohne zusätzliche Pumpaggregate einsetzen zu müssen.

Durch eine Veränderung der Relativgeschwindigkeit zwischen dem Metallzylinder 1 und dem Stahlband 2 ist ein Abstand zwischen Anode (Metallzylinder 1) und Kathode (Stahlband 2) z.B. von weniger als 2 mm einstellbar; eine Berührung zwischen der Anode und der Kathode wird auf diese Weise verhindert. Mittels dieses geringen Abstandes werden hohe Stromdichten mit geringsten Abscheidespannungen von 0,5 bis 10 Volt bei einer angepaßten Metallionenzuführung durch eine genau dosierbare Elektrolytmenge erreicht; diese wiederum wird mittels der regelbaren Drehzahl des Metallzylinders 1 erzielt. Eine weitere Regelungsmöglichkeit für den Abstand zwischen Anode und Kathode ist durch eine Änderung des Bandzuges gegeben.

Eine Veränderung der Relativgeschwindigkeit kann z.B. wie folgt durchgeführt werden:

Bei einem Anodendurchmesser von 1 m und einem Bandzug von 10 N/mm^2 stellt sich bei einer Drehzahl von 5000 U/min ein Spalt von 0,936 mm ein mit einer Elektrolytfördermenge von $573,4 \text{ m}^3/\text{h}$. Wird die Umdrehungszahl auf 2500 U/min eingestellt, stellt sich ein Spalt von 0,493 mm bei einer Fördermenge von $115 \text{ m}^3/\text{h}$ ein.

Zur Verbesserung der Metallabscheidung aus dem Elektrolyten auf das Stahlband 2 sind nicht dargestellte Einrichtungen zur Erzeugung von elektrischen oder magnetischen Feldern vorgesehen, durch die die Metallionen im Bereich der Grenzschichten gezielt beschleunigt werden.

Nach dem Beschichten des Stahlbandes 2 mittels der vorbeschriebenen Einrichtung ist, je nach der erforderlichen Schichtdicke des aufzubringenden Metalles, eine weitere Behandlung in weiteren, in gleicher Weise aufgebauten Einrichtungen möglich. Nach dem Aufbringen der Metallschicht auf das Stahlband 2 wird dieses in üblicher Weise nachbehandelt, d.h. soweit es gefordert wird phosphatiert, chromatisiert, getrocknet usw. und schließlich aufgehaspelt.

Wird eine beidseitige Beschichtung des Metallbandes gewünscht, so ist es selbstverständlich auch möglich, die nicht dem rotierenden Metallzylinder zugewandte Metallbandseite nach bekannten, dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren zu beschichten.

Im einzelnen ist in Fig. 1 als bewegliche Anode ein rotierender Metallzylinder 1 mit einem umschlungenen Metallband 2, das um den Winkel α die Anode umschlingt, dargestellt.

In den Spalt zwischen dem Metallzylinder 1 und dem Metallband 2 wird mittels des sich drehenden Metallzylinders 1 Elektrolyt gepumpt und, bedingt durch die Oberflächenrauheit und Umfangsgeschwindigkeit des Metallzylinders, eine bestimmte Elektrolytmenge gefördert. Die Führung des Metallbandes 2 übernehmen zwei Umlenkrollen 3, die seitlich unterhalb des Metallzylinders 1 angeordnet und vorzugsweise gummiert sowie angetrieben sind. Die Stromübertragung erfolgt in diesem Beispiel auf das Metallband 2 durch linienberührende Stromrollen 4, zwischen denen das Metallband 2 hindurchläuft. Der Abstand zwischen dem rotierenden Metallzylinder 1 und dem laufenden Metallband 2 ist individuell bedingt durch die Umfangsgeschwindigkeit des Metallzylinders 1 einstellbar.

In Fig. 2 ist eine ähnliche Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wie in Fig. 1 dargestellt; in Abwandlung zu Fig. 1 ist hier die Übertragung des Stromes auf das Metallband 1 durch teilweise umschlungene Stromrollen 4 vorgesehen.

Mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 3 ist die Möglichkeit des beidseitigen Veredelns gegeben. Die Vorrichtung wird wiederum gebildet durch den rotierenden Metallzylinder 1 als Anode, an dem das Metallband 2 durch die Umlenkrollen 3 vorbeigeführt wird; die Stromübertragung auf das Metallband 2 erfolgt durch die linienberührenden Stromrollen 4. Der Spalt zwischen Metallband 2 und Metallzylinder 1 wird wiederum mittels der Umfangsgeschwindigkeit des rotierenden Metallzylinders 1 eingestellt. Um eine Veredelung auf der dem Metallzylinder 1 abgewandten Seite des Metallbandes 2 zu erzielen, ist vorzugsweise eine unlösliche Anode 5 eingesetzt. Diese Anode 5 kann jedoch auch durch eine lösliche Anode ersetzt werden.

Bezugszeichen:

- 1 Metallzylinder (Anode)
- 2 Metallband
- 3 Umlenkrollen
- 4 Stromrollen
- 5 unlösliche Anode

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen elektrolytischen Abscheiden von Metallen aus wässrigen Lösungen der Metallsalze auf Metallband unter Anwendung einer hohen Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten zwischen Anode und Kathode zur Erreichung hoher Stromdichten bei niedrigen Spannungen, insbesondere zum elektrolytischen Beschichten von Stahlband mit Nichteisenmetallen, vorzugsweise mit Zink, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallband als Kathode an einer sich bewegenden Anode vorbeigeführt und in den zwischen Anode und Kathode gebildeten Spalt ständig frische Elektrolytlösung eingeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen Anode und Kathode gebildete Spalt durch Verändern der Relativgeschwindigkeit zwischen Anode und Kathode eingestellt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen Anode und Kathode gebildete Spalt durch Änderung des Bandzuges eingestellt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Spalt auf einen Wert zwischen größer Null und weniger als 2 mm eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der im Spalt zwischen Anode und Kathode befindliche Elektrolyt der Einwirkung eines elektrischen oder magnetischen Feldes unterworfen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallband wahlweise ein- oder beidseitig mit dem gleichen Metall oder der gleichen Metallegierung beschichtet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Ober- und Unterseite des Metallbandes unterschiedliche Metalle oder Metallegierungen abgeschieden werden.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Elektrolytbad (4) ein als Anode geschalteter und angetriebener Metallzylinder (1) angeordnet ist, um den das als Kathode geschaltete, zu veredelnde Metallband (2) geführt ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß außerhalb des zwischen Metallzylinder (1) und Metallband (2) befindlichen Elektrolytbades Einrichtungen zur Erzeugung elektrischer oder magnetischer Felder vorgesehen sind.

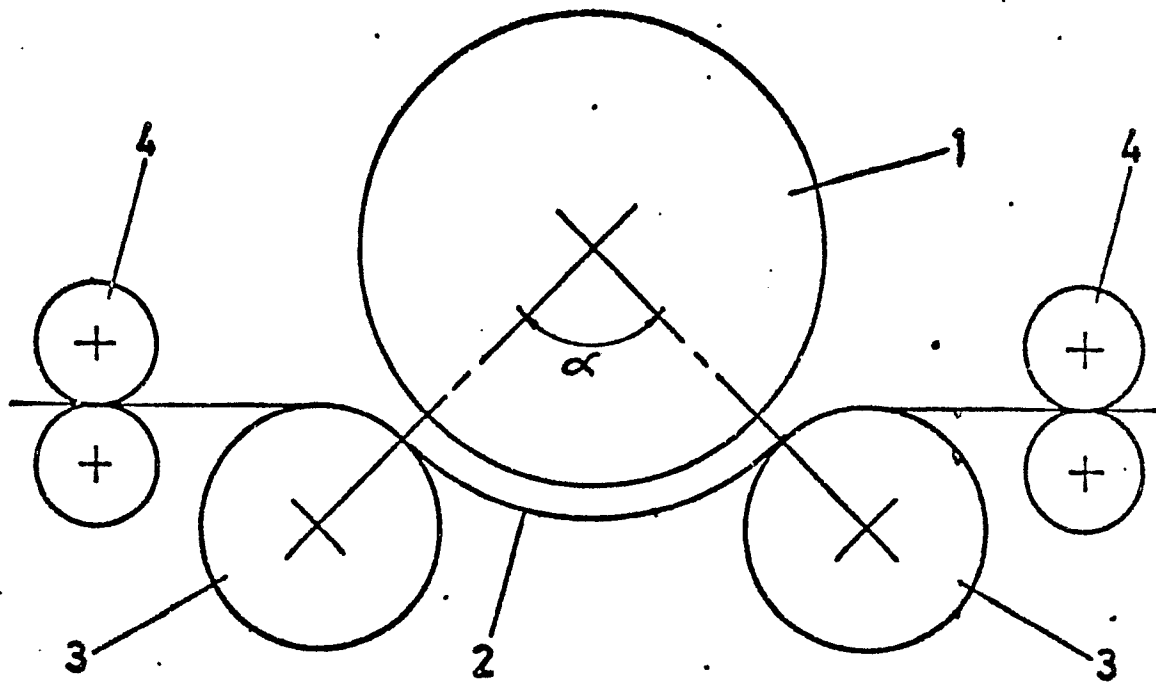
$1/2$ 

Fig. 1

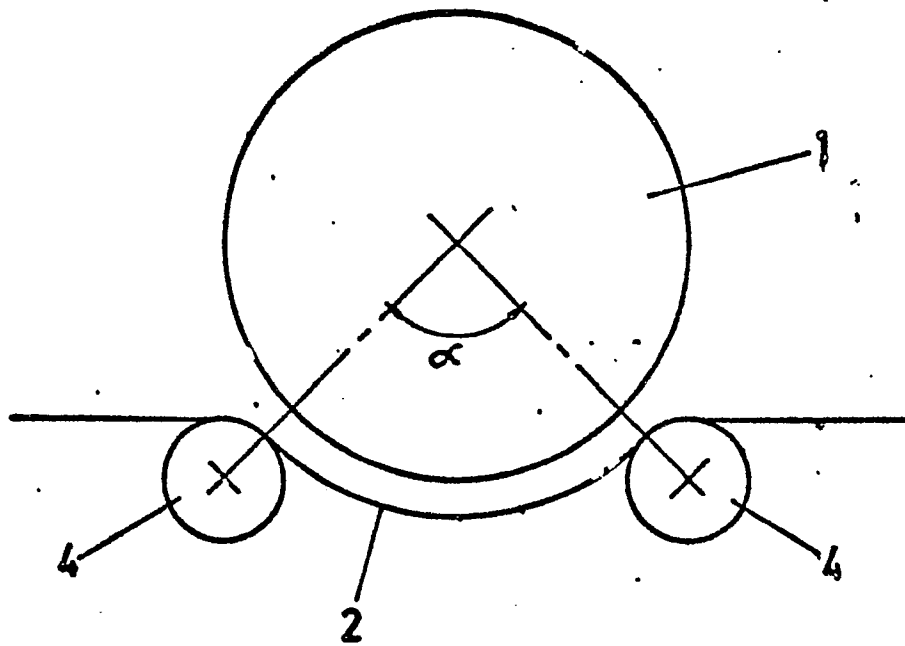


Fig. 2

2/2

0146702

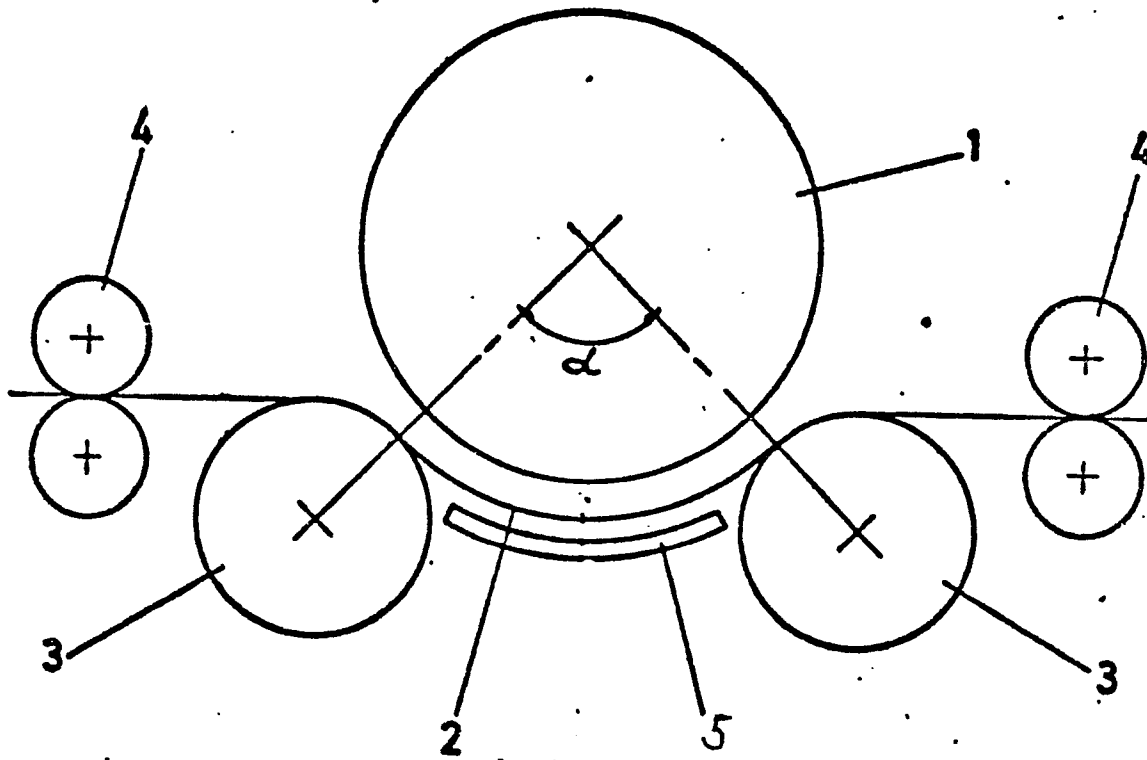


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0146702

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84111757.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DE - A1 - 2737 843 (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Fig. 1; Ansprüche *	1,8	C 25 D 7/06 C 25 D 5/02
A	DE - A1 - 2 447 091 (GALENTAN AG) * Fig. 10,14; Ansprüche *	1,5,8,9	
A	DE - B2 - 2 265 041 (GALENTAN AG) * Fig. 1,2; Ansprüche *	1,8	
A	DE - B2 - 2 225 391 (GALENTAN AG) * Fig. 1,2,9; Ansprüche *	1,8	
A	AT - B - 336 365 (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Fig.; Ansprüche *	1,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 25 D
A	GB - A - 2 117 404 (GALENTAN AG) * Fig. 3; Ansprüche *	1,8	
A	GB - A - 1 458 922 (DR. EUGEN DURRWACHTER DODUCO) * Fig. 2; Ansprüche *	1,5,8,9	
A	GB - A - 1 265 921 (DR. EUGEN DURRWACHTER DODUCO) * Fig. 1; Ansprüche *	1,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 08-02-1985	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0146702

Nummer der Anmeldung

- 2 -

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84111757.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	GB - A - 1 262 429 (USUI KOKUSAI SANGYO KABUSHIKI KAISHA) * Fig. 2,5,6; Ansprüche *	1,5,8,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 7, No. 219, 29. September 1983 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 20 C 188 * Kokai-No. 58-113 390 (KAWASAKI SEITETSU K.K.) *	1,5,8,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 6, No. 186, 22. September 1982 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 155 C 126 * Kokai-No. 57-101 693 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) *	1,5,8,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 08-02-1985	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			