

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89890287.9

51 Int. Cl.⁵: **C25D 1/04, C25D 7/06**

22 Anmeldetag: 02.11.89

30 Priorität: 15.11.88 AT 2801/88
28.09.89 AT 2263/89

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.05.90 Patentblatt 90/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT LU SE

71 Anmelder: **Maschinenfabrik Andritz**
Actiengesellschaft
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz-Andritz(AT)

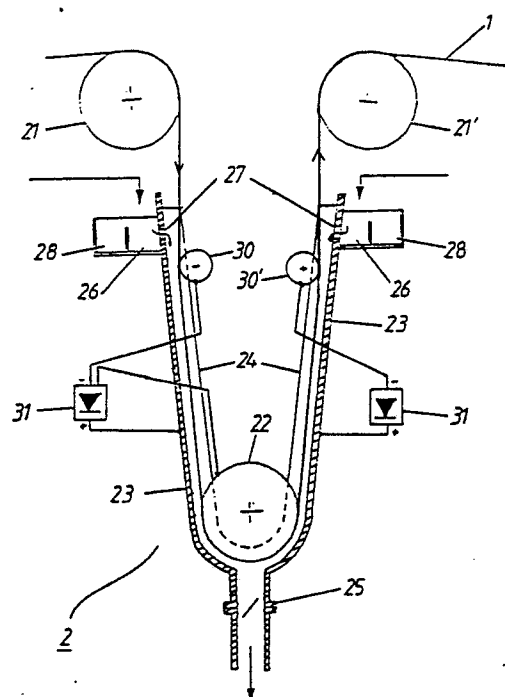
72 Erfinder: **Maresch, Gerald, Dr.**
Johann Straussgasse 41-47
A-2340 Mödling(AT)
Erfinder: **Hula, Emil**
Hauptstrasse 35
A-2372 Giesshübel(AT)

74 Vertreter: **Köhler-Pavlik, Johann, Dipl.-Ing.**
Margaretenplatz 5
A-1050 Wien(AT)

54 **Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung einer Metallfolie.**

57 Bei einem Verfahren zur Herstellung einer Metallfolie wird die Metallfolie elektrolytisch auf einem endlosen Trägerband, vorzugsweise einem endlosen Metallband, in einer oder mehreren Zellen abgeschieden, wobei die Stromdichte in mehreren Zellen und/oder in jeder einzelnen Zelle selbst unterschiedlich eingestellt wird, und wobei eine Nachbehandlung der hergestellten Metallfolie ganz oder zumindest teilweise auf dem endlosen Trägerband erfolgt, wodurch äußerst kostengünstig und mit geringem Arbeitsaufwand Metallfolien bzw. Metall-Verbundfolien hergestellt werden können. Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens enthält mehrere, zumindest zwei, vertikale Abscheidézellen mit zwei oberen Umlenkrollen 21, 21' und zumindest einer unteren Umlenkrolle 22, wobei durch das endlose Trägerband 1, die Anode 23, allenfalls aus mehreren Teilanoden bestehend, und durch seitliche Dichtleisten 24 ein geschlossener Schacht gebildet wird, durch welchen der Elektrolyt strömt, wobei mehrere, zumindest drei, Stromrollen 30, 30', 22 im Bereich jeder Zelle 2 angeordnet sind und der Umschlingungswinkel mindestens 2° beträgt.

Fig. 2



EP 0 369 983 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung einer Metallfolie, wobei die Metallfolie elektrolytisch auf einem endlosen Trägerband, vorzugsweise auf einem endlosen Metallband, abgeschieden wird.

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Metallfolien werden diese Folien, insbesondere Kupferfolien, elektrolytisch auf Trommeln abgeschieden. Diese Trommeln sind als Kathode geschaltet und tauchen zu ungefähr 40 % ihres Umfangs in eine wässrige Metallsalzlösung ein. Die Anoden sind etwa 10 mm vom Trommelmantel entfernt angeordnet. Das Metall wird durch elektrisch Strom auf der Trommel abgeschieden. Die Drehzahl der Trommel und der eingestellte Strom ergeben die gewünschte Folienstärke, wobei herkömmlich ungefähr 20.000 bis 25.000 Ampere pro Trommel verwendet werden.

Die derart hergestellte Metallfolie wird von der Trommel abgezogen, aufgewickelt und anschließend in einer getrennten Anlage nachbehandelt.

In dieser Nachbehandlungsanlage werden die einzelnen Metallfolien zu einem endlosen Band verbunden, durch mehrere galvanische Zellen transportiert und die gewünschten Metall- oder Legierungsschichten aufgebracht.

Dieses Verfahren hat sich mittlerweile weltweit durchgesetzt, weist aber zahlreiche Nachteile auf. Beispielsweise kann der Folienaufbau nicht durch unterschiedliche Stromdichten beeinflusst werden, da auf einer Trommel immer nur eine bestimmte Stromdichte eingestellt wird. Des weiteren muß die Nachbehandlung in einer getrennten Anlage durchgeführt werden, wodurch umständliche und zeitaufwendige Bedienungsarbeiten notwendig sind. Schließlich liegt ein wesentlicher Nachteil des oben beschriebenen Verfahrens darin, daß insbesondere dünne Metallfolien mit Dicken unter 10 µm nicht hergestellt werden können, da sich diese Folien nicht aufwickeln lassen.

Aus der US-PS 4,108,737 (Ehrhardt et al.) ist ein Verfahren bekannt geworden, supraleitende Folien, Bänder oder Drähte durch elektrolytische Abscheidung auf einem endlosen Stahlband herzustellen. Die Abscheidung findet jedoch im Prinzip auf dieselbe Weise statt wie einleitend beschrieben wurde. Das Trägerband befindet sich in der einzigen Abscheidezelle um eine einzelne Trommel gewickelt, welche in die Flüssigkeit eintaucht, wie im besonderen aus der Abbildung der US-PS 4 108 737 hervorgeht.

Auf der Trommel kann nur eine bestimmte Stromstärke eingestellt werden, und das Trägerband hat lediglich den Zweck, das Abziehen der Folie durch Passivierungs- und Reinigungsbäder des Trägerbandes zu erleichtern. Diese Reinigungsbehandlungen könnten auf der Trommel selbst nur unter großem Aufwand durchgeführt wer-

den. Auch dieses Verfahren ist bezüglich der Abscheidung mit denselben Nachteilen behaftet wie die zuvor angeführte Methode.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt nun darin, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches die oben ausgeführten Nachteile überwindet und eine kostengünstige Herstellung von Metallfolien gewährleistet.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Metallfolie in einer oder mehreren Zellen abgeschieden wird, wobei die Stromdichte entlang der Durchlaufstrecke des Bandes durch die Zelle bzw. Zellen unterschiedlich eingestellt wird.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird die Stromdichte auch entlang der Durchlaufstrecke des Trägerbandes in jeder einzelnen Zelle selbst unterschiedlich eingestellt.

Damit ist es möglich, zusätzlich zur Beeinflussung des Folienaufbaues durch Einstellung unterschiedlicher Stromdichten in den vorzugsweise mehreren Zellen der Abscheideanlage auch in jeder einzelnen Zelle selbst die Abscheidecharakteristik zu ändern. Von besonderer Bedeutung ist dieses Merkmal bei Anwendungen, wo in den einzelnen Zellen verschiedene Metalle oder Metall-Legierungen abgeschieden oder unterschiedliche Elektrolyte verwendet werden. Im Falle einer Anlage mit nur einer Abscheidezelle wird diese Vorgangsweise sogar unbedingt erforderlich, um den Folienaufbau beeinflussen zu können.

In der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens durchläuft das endlose Metallband eine oder mehrere vertikale Zellen mit je zwei oberen Umlenkrollen und zumindest einer unteren Umlenkrolle, in denen auf einer Seite des Endlosbandes die Folie aufgebaut wird. Die einzelnen Zellen sind derart aufgebaut, daß durch das endlose Trägerband, die Anoden und durch seitlich vorgesehene Dichtleisten ein geschlossener Schacht gebildet wird, durch welchen der Elektrolyt strömt.

Die Abscheidezellen sind gemäß der Erfindung gekennzeichnet durch mehrere, zumindest drei, Stromrollen im Bereich zumindest einer Zelle, wobei der Umschlingungswinkel mindestens 2° beträgt, und dadurch, daß die Anode dem Verlauf des Trägerbandes folgt.

Nach einem wesentlichen Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Zellen vom Elektrolyt durchströmt, und die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 0,1 bis 6,0 m/sek, vorzugsweise 1 bis 4 m/sek. Diese Strömungsgeschwindigkeit kann dabei durch einen Ablauf mit veränderbarem Querschnitt, der im wesentlichen am tiefstliegenden Abschnitt der Anode vorgesehen ist, in diesem Größenordnungsbereich beliebig eingestellt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung

sind die Stromrollen einzeln oder in beliebiger Kombination über Gleichrichter mit der Anode verbunden.

Weitere Merkmale der Erfindung werden nachfolgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

Die Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung eine Anlage zur elektrolytischen Herstellung von Metallfolien gemäß der Erfindung, und

Fig. 2 einen Schnitt durch eine dabei zur Anwendung kommende Abscheidezelle nach einem bevorzugten Ausführungsbeispiel.

Wie in Fig. 1 dargestellt, durchläuft ein endloses Trägerband vorzugsweise mehrere vertikale Zellen 2, welche in dem gezeigten Beispiel zu zwei Gruppen zu je 3 Zellen zusammengefaßt sind. Eine Mittensteuerung 3 sorgt für den exakt ausgerichteten Durchlauf des Bandes 1. Vor Eintritt in die Zellen 2 wird das Band 1 über eine vertikal bewegliche Ausgleichsrolle 4 an Bürsten 4 vorbeigeführt. Nach den Zellen 2 wird das, nun mit der Metallfolie beschichtete Band 1 durch zumindest eine Spülanlage 6 und eine Trocknungsanlage 7 geführt. Anschließend wird die Metallfolie 8 vom Endlosband 1 abgezogen, vorteilhafterweise besäumt und am Wickler 9 aufgewickelt. Vor dem Aufwickeln kann jedoch auch noch z.B. eine elektrolytische oder rein chemische Nachbehandlung in einer Nachbehandlungsanlage 10 mit angeschlossenen Trockner 11 eingeschaltet werden. Gemäß einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Nachbehandlung der metallfolie auch zumindest teilweise auf dem Trägerband 1, vor dem Abziehen der Folie, erfolgen, sodaß nur die Nachbehandlung auf der dem Endlosband zugekehrten Seite nach dem Abtrennen der Folie zu erfolgen hat.

Mit 12 ist ein Kreislaufbehälter für den Elektrolyten der Zellen 2 bezeichnet. Natürlich können auch mehrere Behälter 12 vorgesehen sein, was überdies im Falle der Verwendung unterschiedlicher Elektrolytflüssigkeit in den einzelnen Zellen 2 bzw. Zellengruppen unbedingt erforderlich ist. Von diesem Behälter 12 wird der Elektrolyt, allenfalls nach Wiederaufbereitung bzw. Reinigung, über Umwälzpumpen (nicht dargestellt) wieder den Abscheidezellen 2 zugeführt. Das endlose Trägerband 1 wird nach jedem erfolgten Durchlauf in einer herkömmlichen Anlage (nicht dargestellt) mechanisch, chemisch oder elektrochemisch gereinigt.

Nun soll anhand der Fig. 2 der Aufbau einer Zelle zur elektrolytischen Herstellung von Metallfolie gemäß der Erfindung näher erläutert werden.

Das endlose Trägerband 1 gelangt über eine erste obere Umlenkrolle 21 zu einer unteren Umlenkrolle 22. Von dieser unteren Umlenkrolle 22 wird das Band 1 wieder nach oben zu einer zweiten oberen Umlenkrolle 21' geführt. Bei der Anord-

nung von mehreren Zellen hintereinander können die oberen Umlenkrollen 21, 21' jeweils den zwei aneinandergrenzenden Zellen 2 zugeordnet sein. Zwischen den oberen Umlenkrollen 21, 21' und der unteren Umlenkrolle 22 wird das Band 1 in einer von der vertikalen abweichenden Richtung geführt, vorzugsweise annähernd vertikal. Die Anode 23, die erfindungsgemäß auch aus mehreren Teilanoden aufgebaut sein kann, ist gegenüber dem Band 1 in der Zelle 2 so angeordnet, daß der Spalt zwischen Anode 23 und Band 1 völlig mit Elektrolyt gefüllt und durchströmt wird. Die Anode folgt dem Verlauf des Trägerbandes 1 und bildet an der unteren Umlenkrolle 22 gegenüberliegenden Seite des Bandes 1 im Zusammenwirken mit dem Band selbst und allenfalls Dichtleisten 24 zwischen diesem und der Anode 23 einen vom Elektrolyten durchströmten Kanal, der im wesentlichen am tiefsten Punkt von einem Ablauf 25 mit verstellbarem Querschnitt begrenzt wird. Letzterer kann beispielsweise als Rohrstutzen mit einer Drosselklappe ausgeführt sein und erlaubt die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytflüssigkeit. Diese wird am oberen Abschnitt der Anode 23 über ein Beruhigungsgefäß 26, 26' und den Überlauf 27, 27' in den Kanal zwischen Band 1 und Anode 23 eingebracht, wobei zuviel zugeführte Flüssigkeit in ein Überlaufgefäß 28, 28' und weiters direkt zum Kreislaufbehälter 12 gelangt.

Der die Zelle 2 durchströmende Elektrolyt gelangt vom Ablauf 25 ebenfalls in den Behälter 12.

Gemäß dem wesentlichen Merkmal der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind pro Zelle 2 mehrere Stromrollen vorhanden. Zu diesem Zweck sind in den vertikalen Abschnitten der Zelle 2, vorzugsweise auf den einander gegenüberliegenden Seiten, gegenüber der Anode 23 zumindest zwei Stromrollen 30, 30' angeordnet. Die untere Umlenkrolle 22 übernimmt ebenfalls die Funktion einer weiteren Stromrolle.

Die vorzugsweise zur Anwendung gelangende Variante sieht, wie in Fig. 2 dargestellt, genau drei Stromrollen je Zelle 2 vor. Zwei Rollen 30, 30' befinden sich im oberen Bereich des Elektrolyt-Kanals und die dritte Stromrolle ist gleichzeitig die untere Umlenkrolle 22. Die Stromrollen 30, 30' und 22, sowie gegebenenfalls weitere vorhandene Stromrollen, können einzeln oder zu beliebigen Gruppen zusammengefaßt mit der Anode 23 verbunden sein, wobei in jeder Verbindung auch zumindest ein Gleichrichter 31 eingeschaltet ist.

Durch die Ansteuerung der Stromrollen bzw. Stromrollengruppen mit unterschiedlichen Stromstärken ist es möglich, entlang des Bandes 1 im Bereich der Zelle 2, oder genauer, entlang der Anode 23, die Abscheidung der Metallfolie auf dem endlosen Trägerband 1 mit unterschiedlichen Stromdichtewerten durchzuführen. So bewirkt die

Abscheidung bei geringen Stromdichten eine homogene Verteilung der Partikel, während hohe Stromdichte eine Veränderung der Korngröße zur Folge hat. In Abhängigkeit von den eben genannten Strukturunterschieden sind auch z.B. die mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallfolie beeinflussbar.

Erfindungsgemäß ist des weiteren vorgesehen, daß in einer Mehrzellenanlage in verschiedenen Zellen verschiedene Elektrolyte verwendet werden, wobei in verschiedenen Zellen verschiedene Metalle oder Metall-Legierungen abgeschieden werden können. In diesem Fall wird das Trägerband 1 und die darauf befindliche Folie vor dem Eintritt in die nächste Zelle mit unterschiedlichem Elektrolyt einer Spülung mit Wasser unterzogen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in vorteilhafter Weise zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes, insbesondere von Metall-Verbundfolien eingesetzt werden, wobei eine oder mehrere Anlagen zur Folienherstellung mit Abrollvorrichtungen für Kunststoffbänder derart kombiniert werden, daß ein Verbundwerkstoff Folie-Kunststoff entsteht.

Anschließend werden weitere Einzelheiten und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

In einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehenen Folienanlage mit zwei Zellen, einem 1200 mm breiten Trägerband aus Titan und 1000 mm breiten Anoden wurde eine 17,5 µm starke Kupferfolie aus einem sauren Kupfersulfatelektrolyt mit verschiedenen Zusätzen hergestellt. Die verwendete Stromstärke betrug 80 A/dm², die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit 3,45 m/sek. Die Folie wurde nach der Herstellung noch auf dem Trägerband gespült, getrocknet und ließ sich darauf leicht abziehen.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Kupferfolie nach dem Trocknen und noch vor dem Abziehen mit einem Kunststoffband, welches auf einer Seite mit Klebstoff beschichtet war, kontaktiert, verpreßt und erst danach vom Trägerband abgezogen.

Durch Erhöhung der Durchlaufgeschwindigkeit des Trägerbandes auf das 3,5 fache des ersten Beispiels wurde in einem darauffolgenden Prozeß eine 5 µm starke Kupferfolie hergestellt, welche ebenfalls leicht vom Träger abziehbar war.

An derselben Anlage wurde das Titan-Trägerband durch ein aus Niob stabilisiertes Edelstahlband ersetzt und aus einem Zinksulfatelektrolyt eine 20 µm starke Zinkfolie in mehreren hintereinander angeordneten Zellen hergestellt, welche nach einer Spülung in einer nachgeschalteten Zelle mit einer 5 µm starken Zink-Nickel-Schicht beschichtet wurde. Bei diesem Versuch betrug die Stromdichte zur Herstellung der Zinkschicht 120 A/dm² und die Stromdichte zur Herstellung der Zink-Nickel-Schicht 65 A/dm².

Darauffolgend wurde die Versuchsanlage um zwei weitere Zellen erweitert und ein neues Trägerband aus Kupfer, welches allseitig mit Titan plattiert war, eingezogen. In den beiden mittleren Zellen wurden sodann anstelle der unlöslichen Anoden Titankörbe, die mit Sinterisenpellets gefüllt waren, eingesetzt, während in der ersten und vierten Zelle die unlöslichen Anoden verblieben. Die erste und vierte Zelle wurde mit einem Zinkelektrolyt und die zweite und dritte Zelle mit einem Eisenelektrolyt betrieben und auf diese Weise eine beidseitig verzinkte Eisenfolie hergestellt.

15 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Metallfolie, wobei die Metallfolie elektrolytisch auf einem endlosen Trägerband, vorzugsweise einem endlosen Metallband, abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallfolie in einer oder mehreren Zellen abgeschieden wird, wobei die Stromdichte entlang der Durchlaufstrecke des Bandes durch die Zelle bzw. Zellen unterschiedlich eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellen vom Elektrolyt durchströmt werden, wobei die Strömungsgeschwindigkeit 0,1 bis 6,0 m/s, vorzugsweise 1 bis 4 m/s, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Nachbehandlung der Metallfolie zumindest teilweise auf dem Trägerband, vor dem Abziehen der Folie, erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das endlose Trägerband nach jedem erfolgten Durchlauf mechanisch, chemisch oder elektrochemisch gereinigt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in verschiedenen Zellen unterschiedliche Elektrolyte verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in verschiedenen Zellen unterschiedliche Metalle bzw. Metall-Legierungen abgeschieden werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte entlang der Durchlaufstrecke des Bandes in jeder einzelnen Zelle selbst unterschiedlich eingestellt wird.

8. Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung einer Metallfolie, wobei die Metallfolie auf einem endlosen Trägerband, vorzugsweise einem endlosen Metallband abgeschieden wird, enthaltend eine, vorzugsweise mehrere, vertikale Abscheidzellen mit je zwei oberen Umlenkrollen (21, 21') und zumindest einer unteren Umlenkrolle (22), wobei durch das endlose Trägerband (1), die Anode (23) und durch seitliche Dichtleisten (24) ein geschlossener Schacht gebildet wird, durch welchen

der Elektrolyt strömt, gekennzeichnet durch mehrere, zumindest drei, Stromrollen (30, 30', 22) im Bereich zumindest einer Zelle, wobei der Umschlingungswinkel mindestens 2° beträgt, und dadurch, daß die Anode (23) dem Verlauf des Trägerbandes (1) folgt.

5

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Stromrollen (30, 30') in den vertikalen Abschnitten der Zelle (2), vorzugsweise auf den einander gegenüberliegenden Seiten der Zelle, vorgesehen sind, und eine der Stromrollen als untere Umlenkrolle (22) ausgebildet ist.

10

10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (23) zumindest einer Zelle aus mehreren, zumindest zwei, Teilanoden aufgebaut ist.

15

11. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Anode (23), im wesentlichen in deren tiefstliegenden Abschnitt, ein Ablauf (25) für den Elektrolyt vorgesehen ist, wobei dessen Querschnitt zur Einstellung der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit veränderbar ist.

20

12. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromrollen (30, 30'; 22) einzeln oder in beliebiger Kombination mit der Anode (23), gegebenenfalls den Teilanoden, über Gleichrichter (31) verbunden sind.

25

13. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden aus Blei, einer Bleilegierung oder Titan mit Edelmetallbeschichtung angefertigt sind.

30

14. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß lösliche Anoden verwendet werden.

35

40

45

50

55

Fig. 1

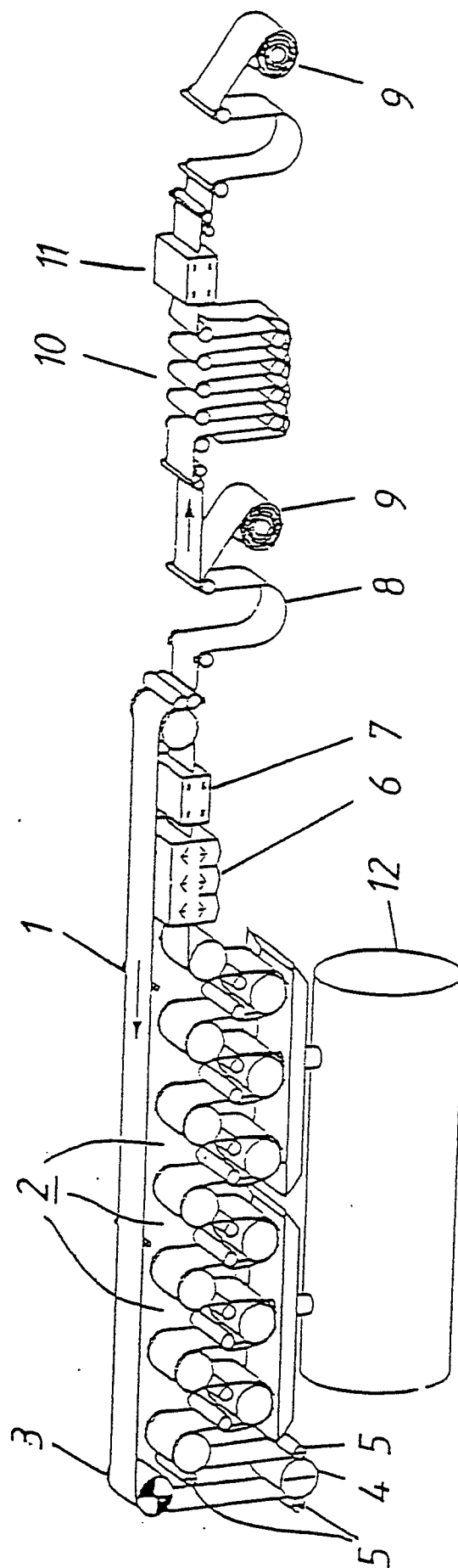
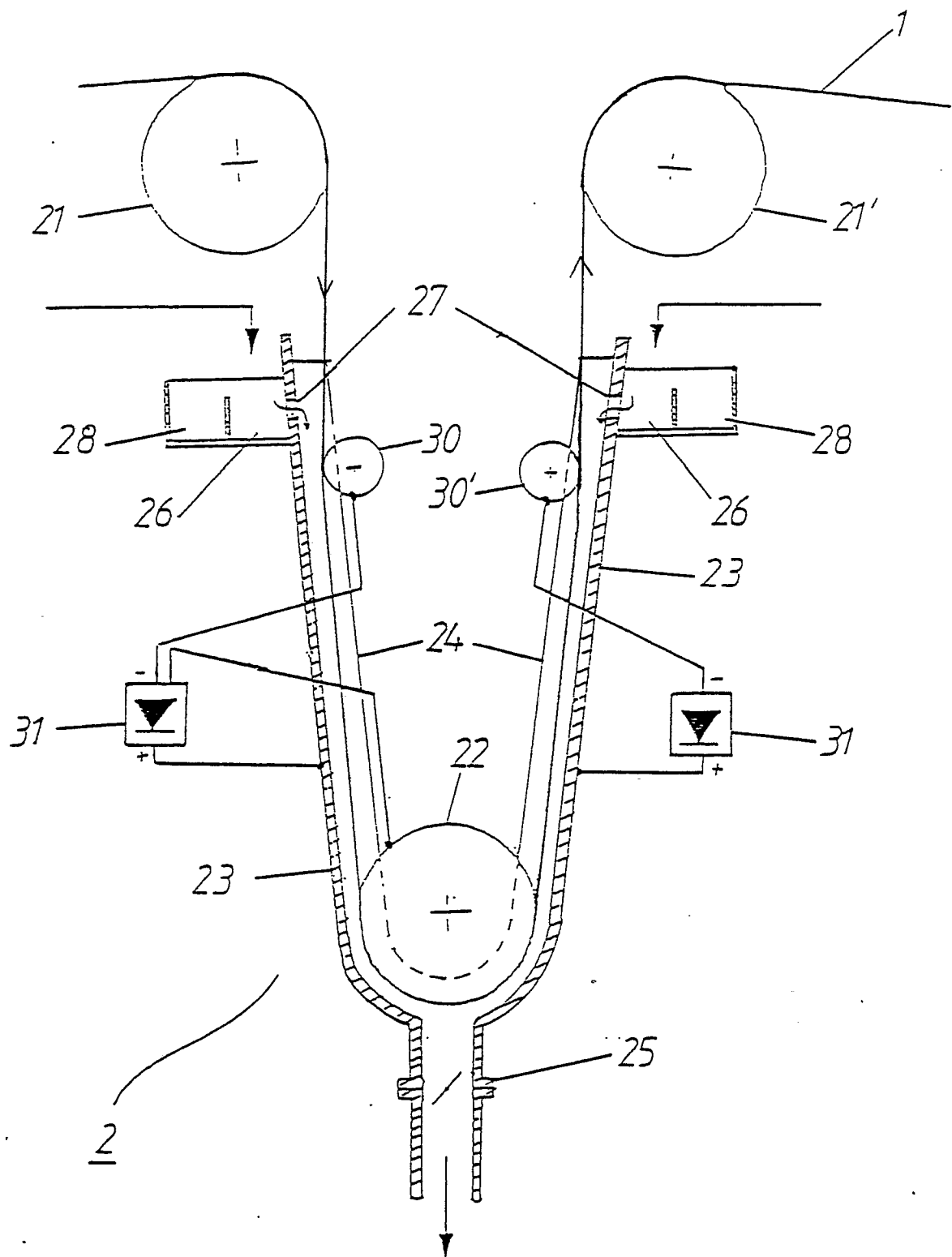


Fig. 2





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89890287.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) X 5
D, A	US - A - 4 108 737 (EHRHARDT et al.) * Fig. 1; Spalte 6, Zeilen 34-64; Anspruch 1 * --	1, 8	C 25 D 1/04 C 25 D 7/06
A	US - A - 4 568 431 (POLAN et al.) * Zusammenfassung * ----	1, 8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		05-02-1990	LUX
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 Patentedokument, 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			