



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **92890135.4**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25F 7/00, C25F 1/06**

(22) Anmeldetag : **03.06.92**

(30) Priorität : **10.06.91 AT 1160/91**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.12.92 Patentblatt 92/51

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE ES FR GB IT SE

(71) Anmelder :
**ANDRITZ-Patentverwaltungs-Gesellschaft
m.b.H.
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz (AT)**

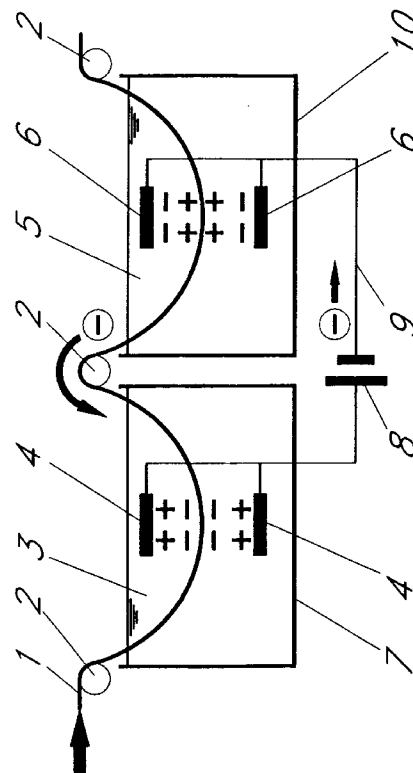
(72) Erfinder : **Jirenec, Karl
Wienerbruckstrasse 122/37
A-2344 Maria Enzersdorf (AT)**
Erfinder : **Starcevic, Jovan, Dipl. Ing. Dr.
Batrixgasse 24/4
A-1030 Wien (AT)**

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

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen von kontinuierlich durchlaufendem elektrisch leitendem Gut.**

(57) Verfahren zum elektrolytischen Beizen von kontinuierlich durchlaufendem elektrisch leitendem Gut, wobei die Behandlungszeiten gegenüber den rein chemischen Behandlungen verkürzt bzw. die Länge der Behandlungsanlage verkürzt werden soll und wobei dem Angriff der aggressiven Ionen auf das Elektrodenmaterial zur Erzielung längerer Standzeiten, insbesondere der Anode, begegnet werden soll. Das Behandlungsgut wird zumindest einer kathodischen Behandlung in einem ersten Behälter (7) und lediglich einer anodischen Behandlung in einem unmittelbar darauffolgenden Behälter (10) unterzogen, und der Stromkreis wird zwischen den in den aufeinanderfolgenden Behältern befindlichen Elektroden (4), (6) unterschiedlicher Polarität über das zu behandelnde Gut (1) geschlossen. Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung taucht zumindest eine Anode (4) in einen ersten der aufeinanderfolgenden Behälter ein, während alle Elektroden (6) im unmittelbar darauffolgenden Behälter kathodisch geschaltet sind.

Fig 1.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Beizen von kontinuierlich durchlaufendem, elektrisch leitendem Gut, insbesondere Metallbändern, -drähten oder -profilen, wobei das Gut aufeinanderfolgend zumindest zwei mit wäßrigen Elektrolyten gefüllte Behälter durchläuft, in welchen das Gut mit Strom beaufschlagt wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Zur Behandlung von elektrisch leitendem Gut sind viele Arten von Verfahren bekannt, welche elektrischen Strom, allenfalls nur zur Unterstützung der Vorgänge, verwenden. So werden beispielsweise Metallbänder elektrolytisch mit Beschichtungen versehen bzw. elektrolytisch gebeizt. Je nach der Art, wie die elektrische Spannung auf das Band geprägt wird, werden die Verfahren in zwei Gruppen, die direkten und indirekten Verfahren, unterteilt.

Bei der direkten Methode wird der metallische Gegenstand direkt als Kathode oder Anode gepolt. In großtechnischen Beisanlagen zur kontinuierlichen Behandlung durchlaufenden Gutes, insbesondere Metallbändern, hat sich diese direkte Methode der Stromaufbringung mittels Stromrollen, Bürsten oder ähnlichem wegen der schlechten Leitfähigkeit der obersten Zunderschichten nicht durchgesetzt. Industrielle Anlagen wurden bzw. werden durchwegs zur Anwendung indirekter Verfahren der Stromaufbringung gebaut. Hierbei wird das metallische Band zwischen Elektrodenpaaren durchgeführt, welche abwechselnd entgegengesetzte Polarität aufweisen. Der elektrische Strom gelangt von einer Elektrode über die Beizlösung auf das Band, wo er wegen der besseren Leitfähigkeit des Metalles bevorzugt fließt und beim nächsten Elektrodenpaar entladen wird.

Indirekte Behandlungen sind etwa in der EP-A 93 681 und der EP-A 395 542 beschrieben, die Verfahren und Vorrichtungen zur elektrolytischen Beschichtung von länglichen Metallgegenständen bzw. elektrisch leitenden Substraten zeigen, wobei diese Werkstücke kontinuierlich durch zumindest zwei Elektrolytbäder geführt werden. Dabei können die Elektrolyten übereinstimmen oder auch unterschiedliche Zusammensetzungen Verwendung finden.

Im jeweils ersten Bad ist eine Kathode vorgesehen und das Werkstück daher anodisch und im für die Beschichtung vorgesehenen Bad ist eine Anode angeordnet, sodaß das Werkstück kathodisch polarisiert ist. Der Stromkreis wird über das zu behandelnde Gut geschlossen.

Beide genannten Patentschriften gehen in keiner Weise auf die unterschiedliche Problematik bei Beizverfahren ein und geben keinen Hinweis, wie dem dabei auftretenden Angriff auf das Anodenmaterial durch die aggressiven Ionen begegnet werden kann.

Weitere Beispiele für das elektrolytische Behandeln nach der indirekten Methode sind beispielsweise das Vorbeizen von Edelstahl in Neutralsalzen, beispielsweise Natriumsulfat, und das anschließende

Fertigbeizen in mineralischen Säuren, beispielsweise Schwefel- oder Mischsäure (Salpetersäure und Flußsäure). Ein derartiges Verfahren ist in der AT-PS 252 685 beschrieben.

In der AT-PS 391 486 ist ein zweistufiges Verfahren zum elektrolytischen Beizen von Edelstahl beschrieben, bei welchem in beiden Stufen in wäßrigen Neutralsalzlösungen abwechselnd anodisch und kathodisch gebeizt wird. Dabei finden auch Elektrolytlösungen Verwendung, welche beispielsweise Nitrat- und Fluoridanionen enthalten, welche zu sehr aggressiven Lösungen führen und daher insbesondere das Anodenmaterial stark angreifen. Das führt zu relativ kurzen Standzeiten der Anode und verringert damit die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens.

In vielen Fällen ist auch kein Verfahren bekannt, welches ohne anschließende Mischsäurenachbehandlung, bei der ebenfalls die oben genannten Anionen vorhanden sind, befriedigende Resultate liefert. Bei allen der genannten elektrolytischen Verfahren wird das zu behandelnde Gut im selben Behälter abwechselnd anodisch und kathodisch gebeizt. Diese abwechselnde anodische und kathodische Behandlung erfolgt auch in den Bereichen mit aggressiven Elektrolytlösungen, welche beispielsweise Fluorid-, Chlorid- oder Nitrat anionen enthalten, sodaß hierbei das Problem der richtigen Auswahl des Anodenmaterials noch nicht wirtschaftlich gelöst ist. Während sich in schwefelsauren Lösungen bzw. Neutralelektrolyten mit Sulfatanionen Bleianoden bewährt haben, da diese durch Passivierung schließlich nur geringfügig abgetragen werden, sind andere Anodenmaterialien wie etwa Kohlelektroden oder hochlegierte Stähle sowie Träger mit Beschichtungen aus edleren Metallen mit dem Nachteil behaftet, daß sie in Verbindung mit den genannten aggressiven Ionen relativ kurze Standzeiten und durch die erhöhten Anschaffungskosten insgesamt schlechtere Wirtschaftlichkeit aufweisen. Das als Anode geschaltete Material wird in den aggressiven Medien weggebeizt und auch bei beschichteten Anoden konnte in herkömmlichen Anlagen, beispielsweise bei Vorhandensein von Chloridionen eine Ablösung der Beschichtung und damit rascher Verschleiß des Anodenmaterials beobachtet werden.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung war daher ein wirtschaftliches Verfahren zum kontinuierlichen Vorbeizen oder Beizen von elektrisch leitendem Gut, insbesondere von Metallbändern, -drähten oder -profilen, bei dem einerseits zur Verbesserung des Behandlungseffektes und zur Verkürzung der Behandlungsdauer aggressive Elektrolytlösungen in Verbindung mit Stromunterstützung eingesetzt werden können und das andererseits im Hinblick auf verbesserte Wirtschaftlichkeit lange Standzeiten der Elektroden, insbesondere der Anoden, und durch die Wahl günstigen Anodenmaterials geringe Kosten aufweist.

Ein weiteres Ziel war eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Das erste Ziel wird durch ein Verfahren erreicht, bei dem das Gut in zumindest einer Behandlungseinheit aufeinanderfolgend zumindest zwei mit wässrigen Elektrolyten gefüllte Behälter durchläuft, wobei zumindest einer kathodischen Behandlung in einem ersten Behälter lediglich eine anodische Behandlung in einem unmittelbar darauffolgenden Behälter folgt und Strom von zumindest einer Elektrode des ersten Behälters über das zu behandelnde Gut zu einer Elektrode des zweiten Behälters geleitet und durch das Gut ein Stromkreis zwischen den in den aufeinanderfolgenden Behältern befindlichen Elektroden unterschiedlicher Polarität geschlossen wird.

Dadurch ist es möglich, in jedem Behandlungsbehälter die für den speziellen Beizzweck optimale Paarung von Elektrodenmaterial und Elektrolyt zu wählen. Dies gilt natürlich auch dann, wenn in beiden Behältern der gleiche Elektrolyt, zumindest bezüglich der Zusammensetzung, verwendet wird. Der Stromkreis zwischen den Elektroden unterschiedlicher Polarität ist nun nicht mehr in ein und demselben Behälter geschlossen, sondern verbindet zwei voneinander getrennte Behälter, wobei der Stromkreis zwischen den Behältern durch das kontinuierlich durchlaufende, elektrisch leitende Gut geschlossen wird. Daher können in jedem Elektrolyt nur Elektroden jeweils einer Polarität vorhanden sein, welche dann genau auf den jeweiligen Elektrolyt und dessen Eigenschaften, insbesondere die vorhandenen Anionen, abstimmbare sind. Beispielsweise können in den Bädern, in denen das Band kathodisch und daher die Elektroden anodisch gepolt sind, Elektrolyt-Anoden-Kombinationen eingesetzt werden, bei welchen sich durch Passivierungsreaktionen die Elektroden mit einer Schutzschicht überziehen und dadurch nur geringem Verschleiß unterworfen sind. Beispiele hierfür sind Elektrolyten mit Sulfationen und Bleianoden, Elektrolyten mit Chloridionen und Graphitanoden oder Elektrolyten mit Nitrationen und Edelstahlanoden. Andererseits können in den Bädern, in welchen das Band anodisch und die Elektroden kathodisch gepolt sind, verschiedene hochaggressive Elektrolytlösungen zum Einsatz kommen, da die Elektroden aufgrund ihrer Polung gegenüber den aggressiven Ionen, wie beispielsweise Fluorid-, Chlorid-, Sulfat-, Nitrationen oder beliebigen Kombinationen davon, geschützt sind. Daher ergibt sich auch bei diesen Elektrolyten ein nur geringfügiger Kathodenverschleiß.

Die Parameter der wässrigen Elektrolytlösungen bezüglich deren Temperatur, Zusammensetzung und/oder Kombination sowie die Behandlungslängen bzw. -verhältnisse können in weitem Rahmen variabel gewählt werden. In diesem Zusammenhang hat sich aber gezeigt, daß die Behandlungszeiten durch die Stromunterstützung allgemein gegenüber herkömmlichen chemischen Behandlungen kürzer sind, und daher die Anlagen bei gleicher Leistung baulich kürzer ausgelegt werden können. Neben den bisher

erwähnten Vorteilen der billigeren und weniger Verschleiß unterworfenen Elektroden, der kürzeren Beizzeiten und damit geringeren Anlagegrößen und auch der besseren Behandlungsergebnisse ergeben sich dem elektrischen Polieren entsprechende Oberflächenverbesserungen, und es besteht ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß es möglich ist, durch die Einstellung der Stromdichte einen gezielten Materialabtrag beim Beizen zu erzielen und damit den Beizverlust gering zu halten. Auch die Umweltbelastung kann in vielen Fällen wesentlich gemindert werden. Insbesondere die herkömmlichen Verfahren, welche rein chemische Mischsäurenachbehandlungen vorsehen, haben den Nachteil, daß die als Elektronenspende nötige Salpetersäure zu Emissionen von Stickoxiden führt. Erfindungsgemäß wird die metalloxidierende Wirkung über den elektrischen Strom erreicht, sodaß in vielen Fällen auf Elektrolyten mit Nitrationen verzichtet werden kann, und selbst bei deren Verwendung nur minimale Zersetzung zu Stickoxiden erfolgt. Weiters ist bei Wechsel des zu behandelnden Gutes meist keine Veränderung der Anlage bezüglich der Elektrolytzusammensetzungen oder der Länge der Behandlungsbehälter notwendig, da den unterschiedlichen Behandlungsbedürfnissen durch einfache Änderung der Stromdichte entsprochen werden kann. Daher sind auch kürzere Rüstzeiten bei den erwähnten Umstellungen möglich.

Vorteilhaft anwendbar ist das erfindungsgemäße Verfahren in erster Linie zum Vorbeizen oder Beizen verzundeter metallischer Bänder, wie zum Beispiel Edelstahl, Kohlenstoffstahl, legierten Stählen sowie von Sondermetallen.

Gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, daß das Gut im Behälter für die kathodische Behandlung durch Vorbeiführen an unterschiedlich gepolten Elektroden auch einer Behandlung wechselnder Polarität unterworfen wird.

Da bei der Behandlung von metallischen Werkstoffen viele Elektrolyten nicht oder nur geringfügig aggressiv sind, besteht natürlich die Möglichkeit, bei Behandlungen in diesen Elektrolyten in ein und demselben Behälter sowohl Anoden als auch Kathoden vorzusehen. Die Anoden wären in derartigen Elektrolytlösungen beispielsweise durch Passivierungs-Reaktionen geschützt, während die Kathoden durch ihre Polung gegenüber den im Elektrolyt vorliegenden Anionen geschützt sind.

Um die Verluste durch einen weiten zu überbrückenden Weg gering zu halten, ist vorteilhafterweise vorgesehen, daß der Stromfluß über das zu behandelnde Gut zwischen den einander nächstliegenden Elektroden der aufeinanderfolgenden Behälter erzeugt wird.

Wie bereits angedeutet, besteht gemäß einem zusätzlichen Merkmal der Erfindung die Möglichkeit, das Gut in aufeinanderfolgenden Behältern mit Elek-

trolyten unterschiedlicher Eigenschaften, insbesondere unterschiedlicher Zusammensetzung und im speziellen bezüglich der vorhandenen Anionen, zu behandeln, wofür gleichfalls die zuvor angeführten Vorteile gelten. Die besten Behandlungsergebnisse konnten erzielt werden, wenn das Gut im ersten Behälter einer Behandlung in Neutralelektrolyt oder nur geringfügig aggressivem Elektrolyt und im darauffolgenden Behälter einer Behandlung in aggressivem Elektrolyt unterworfen wird. Damit kann selbst bei einer Verschleppung des Elektrolyten zwischen den aufeinanderfolgenden Behältern vermieden werden, daß die Elektrode im zweiten Behälter angegriffen wird, da erstens nur neutraler oder geringfügig aggressiver Elektrolyt eingebracht wird und andererseits die Elektrode durch ihre Schaltung als Kathode gegen den Angriff durch negativ geladene Ionen geschützt ist. Um jedoch die Elektrolytzusammensetzung möglichst unverändert beibehalten zu können, ist zur Vermeidung von Verschleppung des Elektrolyten zwischen den einzelnen Bädern jeder Behandlungseinheit vorteilhafterweise vorgesehen, daß das Gut zumindest bei Austreten aus einem Behälter oder Eintreten in den darauffolgenden Behälter von mittransportiertem Elektrolyt gereinigt wird. Natürlich kann das zu behandelnde Gut auch einer Neutralisationsbehandlung unterworfen werden.

Besonders günstige Behandlungsergebnisse erhält man bei einer Variante des Verfahrens, bei welchem das Gut in einem der aufeinanderfolgenden Behälter sowohl anodisch als auch kathodisch in wenig aggressivem Elektrolyt und in einem zweiten Behälter in aggressivem Elektrolyt nur anodisch behandelt wird. Um die Behandlungsergebnisse weiter zu verbessern, kann das Gut zumindest zwei kathodischen und zwei anodischen Behandlungen unterzogen werden und zwischen der letzten kathodischen und der folgenden letzten anodischen Behandlung von einem Behälter in einen weiteren Behälter eingebracht und von mittransportiertem Elektrolyt gereinigt bzw. dieser neutralisiert werden.

Die angesprochenen Ausschleppungen vom Elektrolyt sind aber nur dann von Bedeutung, wenn es sich um aggressive Ionen handelt, die in weniger aggressiven Elektrolytlösungen gelangen können. In diesem Fall könnten die genannten Ionen dann das Elektrodenmaterial angreifen und zu Beschädigungen und Verringerungen der Standzeit führen. Daher ist in diesen Fällen eine Reinigung des zu behandelnden Gutes, sei es mechanisch, beispielsweise durch Abquetschwalzen, oder durch flüssige oder gas förmige Medien, wie beispielsweise Wasser oder Preßluft, erforderlich. Eine Ausschleppung des weniger aggressiven Elektrolyten bleibt dagegen ohne Bedeutung und daher können in diesen Fällen die Reinigungsvorgänge reduziert oder weggelassen werden.

Vorteilhafterweise können mehrere gleichartige oder ähnliche Behandlungseinheiten durchlaufen

werden und das zu behandelnde Gut wird dabei zwischen den Behandlungseinheiten von mittransportiertem Elektrolyt gereinigt bzw. dieser wird neutralisiert.

Um bei Stillstand der Anlage, z. B. bei entferntem Behandlungsgut und ähnlichen Fällen, die Elektroden im aggressiven Elektrolyt gegen Angriff durch die Anionen zu schützen, ist in diesen Fällen vorgesehen, diese Elektroden mit einer Schutzspannung zu beaufschlagen, die eine Beschädigung oder Abtragung des Elektrodenmaterials verhindert.

Die Stromunterstützung auch in der letzten Stufe von Beizbehandlungen, insbesondere im aggressiven Elektrolyt, hat den weiteren günstigen Effekt, daß durch die Steuerung des Stromes ein gezielter Materialabtrag und eine weitgehende Reduzierung des Beizverlustes erzielt werden kann. Zu diesem Zweck wird der Spannungsabfall zwischen dem zu behandelnden Gut und der letzten Elektrode entlang des Durchlaufweges des Gutes bestimmt und das Gut wird bei Registrierung eines Spannungssprunges aus der Beizeinheit entfernt. Der erwähnte Spannungssprung zeigt den erfolgten Abtrag des zu entfernenen Materials, d. h. des Zunders, an und signalisiert das Erreichen der Oberfläche des zu behandelnden Gutes.

Für optimale Beizergebnisse ist vorgesehen, daß das zu behandelnde Gut für die anodische Behandlung durch einen Behälter geführt wird, dessen Elektrolyt aggressive Ionen, wie beispielsweise Fluorid-, Chlorid-, Sulfat- oder Nitrationen oder beliebige Kombinationen davon, enthält.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umfaßt zumindest eine Behandlungseinheit mit zumindest zwei in Durchlaufrichtung des Gutes aufeinanderfolgenden Behältern für wäßrige Elektrolyten, wobei in jedem Behälter zumindest eine Elektrode vorgesehen ist, und wobei in den ersten der aufeinanderfolgenden Behälter zumindest eine Anode eintaucht und alle Elektroden im unmittelbar darauffolgenden Behälter kathodisch geschaltet sind.

Wem mit demselben Schutzeffekt der Elektroden in einem Behälter die Variante des Verfahrens durchgeführt werden soll, bei welchem in einem der Behälter eine Behandlung wechselnder Polarität erfolgt, muß die Vorrichtung grundsätzlich zumindest zwei in Durchlaufrichtung des Gutes aufeinanderfolgende Behälter für Elektrolyten umfassen, wobei im ersten Behälter zumindest zwei Elektroden unterschiedlicher Polarität vorgesehen sind. Bei dieser Vorrichtung weisen dann die einander nächstliegenden Elektroden der aufeinanderfolgenden Behälter unterschiedliche Polarität auf. In beiden der soeben angegebenen Varianten für die erfindungsgemäße Vorrichtung ist sichergestellt, daß im zweiten Behälter nur eine Elektrodenart vorgesehen sein muß und daß der für die elektrische Behandlung notwendige Stromfluß durch die Verbindung der beiden aufeinanderfol-

genden Behälter über das zu behandelnde Gut erfolgt.

Vorzugsweise sind die aufeinanderfolgenden Behälter mit Elektroden unterschiedlicher Polarität mit wäßrigen Elektrolyten unterschiedlicher Eigenschaften, insbesondere unterschiedlicher Zusammensetzung, gefüllt.

Vorteilhafterweise ist dabei der erste Behälter mit Neutralelektrolyt oder wenig aggressivem Elektrolyt und der unmittelbar darauffolgende Behälter mit aggressivem Elektrolyt, enthaltend beispielsweise Fluorid-, Chlorid-, Sulfat- oder Nitrationen oder beliebige Kombinationen davon, gefüllt.

Um den Elektrolytverbrauch zu verringern und Vermischungen der Elektrolytflüssigkeiten zu vermeiden, ist gemäß einem zusätzlichen Merkmal vorgesehen, daß zwischen je zwei der aufeinanderfolgenden Behälter Reinigungseinrichtungen für das zu behandelnde Gut bzw. Neutralisationseinrichtungen für mittransportierten Elektrolyt vorgesehen sind.

Vorteilhafterweise ist zumindest je eine Elektrode unterschiedlicher Polarität zweier aufeinanderfolgender Behälter, vorzugsweise die einander nächstliegenden Elektroden, über eine Stromquelle miteinander verbunden. Dadurch erfolgt in einfacher schaltungstechnischer Weise die Herstellung des Stromkreises, der von der Stromquelle über die erste Elektrode und den Elektrolyt zum zu behandelnden Gut führt, welches wiederum die Verbindung zur zweiten, sich im anderen Behälter befindlichen, Elektrode herstellt. Letztere Elektrode ist ihrerseits wieder mit der Stromquelle verbunden.

Da, wie bereits weiter oben beschrieben, auch mehrere derartige oder ähnliche Einheiten hintereinander geschaltet sein können, bei welchen zumindest zwei Behälter zur Bildung eines Stromkreises in der eben angegebenen Art in Verbindung stehen, ist es von Vorteil, die Ausschleppung von Elektrolytflüssigkeit zwischen den einzelnen Einheiten, insbesondere von aggressivem Elektrolyt in weniger aggressiven Elektrolyt dadurch zu verhindern, daß gemäß einem zusätzlichen Merkmal der Erfindung zwischen je zwei Behältern mit Elektroden unterschiedlicher Polarität, vorzugsweise Behälter, deren Elektroden nicht miteinander verbunden sind, Reinigungsanlagen für das zu behandelnde Gut bzw. chemische Behandlungseinheiten, insbesondere Neutralisationseinrichtungen für Elektrolyten, vorgesehen sind.

Schließlich ist auch bei Anlagen mit geteilten Elektroden im Behälter für die anodische Behandlung vorteilhaft erweise vorgesehen, daß alle Elektroden in diesem zweiten Behälter aus dem gleichen Material angefertigt sind, sodaß die optimale Abstimmung mit dem Elektrolyt gegeben ist.

Nachfolgend sollen einige bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungsfiguren, welche die jeweiligen Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens

in schematischer Weise darstellen, näher beschrieben werden. Dabei zeigen

Fig. 1 eine Anlage gemäß der Grundvariante,

Fig. 2a bis 2c weitere Ausführungsformen dieser Grundvariante,

Fig. 3 die Grundvariante mit beigefügter Reinigungseinheit,

Fig. 4 eine erweiterte Variante, bei welcher das Gut in einem der Behälter mit unterschiedlicher Polarität behandelt wird,

Fig. 5a eine Ausführungsform, bei welcher einer der verwendeten Elektrolyten auch ohne Stromunterstützung rein chemisch wirksam ist,

Fig. 5b eine Kombination der Verfahren, wie sie in Fig. 4 und Fig. 5a dargestellt sind,

Fig. 6a und 6b jeweils zwei hintereinandergeschaltete Behandlungseinheiten, die durch eine Neutralisations- bzw. Reinigungseinheit voneinander getrennt sind, und

Fig. 7 schließlich eine Kette von erfindungsgemäßen Behandlungseinheiten, die durch gleichartige Reinigungseinheiten voneinander getrennt sind.

Das zu behandelnde Gut, im gezeigten Fall ein Metallband oder ein Metalledraht, allenfalls auch ein Profil, ist mit 1 bezeichnet. Das Band 1 wird mittels herkömmlicher angetriebener und/oder freilaufender Rollen 2 durch die Anlage transportiert und geführt. In einem Behälter 7, beispielsweise einem herkömmlichen Beizbottich, soll das Band kathodisch behandelt werden. Zu diesem Zweck sind beispielsweise zwei einander gegenüberliegende Elektroden 4 vorgesehen, welche als Anoden geschaltet werden. Das Band 1 wird zwischen den beiden Elektroden 4 hindurch geführt und kathodisch polarisiert. Im Behälter 7 befindet sich ein erster Elektrolyt 3, beispielsweise ein Neutralelektrolyt, etwa eine wäßrige Natriumsulfatlösung. Als Anoden werden in diesem Fall Bleielektroden verwendet, welche sich mit einer Bleisulfatschicht überziehen, und somit nur geringfügigen Verschleiß aufweisen. Auch die anderen zusammenpassenden Paarungen von Elektrolyt-Anion und Elektrodenmaterial (Chlorid-Graphit, ...) könnten verwendet werden.

Im darauffolgenden Behälter 10 sind die einander gegenüberliegenden Elektroden 6 kathodisch gepolt, d. h. auf diese Art geschützt, und daher können preisgünstige Materialien verwendet werden. Der Elektrolyt 5 in diesem Behälter 10 ist für Beizanwendungen meist eine hochaggressive Lösung, welche beispielsweise Fluorionen, Chlorionen, Nitrationen usw. sowie deren Mischungen enthält. Es können hierbei Mineralsäuren verwendet werden, oder aber Neutralsalzlösungen zum Einsatz kommen, welche die entsprechenden Anionen enthalten.

Die Elektroden 4 des ersten Behälters 7 sind vorzugsweise mit den Elektroden 6 des zweiten Behälters 10 über eine Leitung 9 und über eine Stromquelle

8 miteinander verbunden. Wie durch die Pfeile angedeutet ist, ist der Stromkreis über das durchlaufende elektrisch leitende Gut 1 zwischen den beiden Behältern 7 und 10 geschlossen. Der Strom fließt also von der Stromquelle 8 über die Leitung 9 zu den Elektroden, beispielsweise 6, von dort durch den Elektrolyt 5 auf das Band 1, weiter über das Band vom Behälter 10 zum Behälter 7, wo er wieder vom Band 1 über den dortigen Elektrolyten 3 auf die Elektroden 4 und schließlich wieder über die Leitung 9 zur Stromquelle 8 zurückfließt.

Andere Ausführungsformen der Grundvariante sind in den Fig. 2a bis 2c dargestellt. In Fig. 2a wird das zu behandelnde Gut völlig gerade durch die beiden Behälter 7, 10, geführt und die Führungsrollen 2 dienen gleichzeitig der Abdichtung der Behälter 7, 10. Die Verbindung der beiden Elektroden 4, 6 erfolgt jedoch in der gleichen Weise wie oben geschildert.

Auch bei der Ausführungsform der Fig. 2b wird das zu behandelnde Gut 1 horizontal geführt und zwischen den beiden Behandlungsstellen durch ein Rollenpaar 2, welches hier gleichzeitig als Abquetschrollenpaar dient, gestützt. Die Behandlungsräume werden in dieser Variante von den Elektroden 4 bzw. 6 gebildet, welche horizontal angeordnet sind und von den Elektrolytflüssigkeiten 3 bzw. 5 durchströmt werden. Die Elektroden 4, 6 sind jedoch in analoger Weise zu den vorigen Beispielen über eine Stromquelle 8 und die Leitung 9 miteinander verbunden.

Ebenfalls mit strömenden Elektrolyten arbeitet die Variante der Fig. 2c. Hierbei sind jedoch die Elektroden 4, 6 vertikal angeordnet und das zu behandelnde Gut 1 wird über Umlenk- und Führungsrollen durch die Behandlungszellen geführt.

In allen der bisher beschriebenen und noch nachfolgend zu beschreibenden Fig. steht der volle Pfeil für die Durchlaufrichtung des zu beizenden Behandlungsgutes.

In Fig. 3 ist wiederum eine der Fig. 1 entsprechende Anlage dargestellt, wobei jedoch eine Reinigungseinheit 30 zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Behältern 7, 10 vorgesehen ist. In dieser Reinigungseinheit 30 können einzeln oder in beliebiger Kombination Spüleinrichtungen 31, Düsen 32 für Druckluft oder andere gasförmige Medien bzw. Abquetschwalzen 33 vorhanden sein. Durch diese Reinigungseinheit 30 kann die Ausschleppung des Elektrolyten 3 in den Elektrolyten 5 verhindert werden.

Die Fig. 4 zeigt eine Behandlungseinheit, bei welcher im Behälter 7 zusätzlich zu den Anoden 4 ein weiteres Kathoden-Anoden-Paar 41, 42 eingesetzt ist. Diese Elektroden 41, 42 sind über eine Stromquelle 43 und eine Leitung 44 miteinander verbunden, während in bereits bekannter Weise die Elektroden 4 über die Stromquelle 8 und Leitung 9 mit den Elektroden 6 im darauffolgenden Behälter 10 verbunden sind. Im Behälter 7 wird das zu behandelnde Gut 1 daher abwechselnd kathodisch, anodisch und wiederum

kathodisch behandelt, während im Behälter 10 eine anodische Behandlung stattfindet. Im Behälter 7 wird mit Neutralelektrolyt gebeizt und die Elektroden 41, 42 sind bereits vorhanden. Die Elektroden 4, 6, welche bei bereits bestehenden Neutralelektrolytbeizanlagen einfach eingebaut werden können, verstärken dann in bereits beschriebener Weise den Beizeffekt. Da der Elektrolyt 3 wenig aggressiv ist, greift er das Material der Anoden 4, 41 nicht an, während die Kathode 42, und vor allem die Kathode 6 im aggressiven Elektrolyt 5, aufgrund ihrer Schaltung als Kathoden geschützt sind. Darüberhinaus ist auch eine Reinigungseinheit 30 vorgesehen. In Fig. 5a ist eine Variante der Erfindung dargestellt, bei welcher der Elektrolyt 5 im Behälter 10 auch ohne Stromunterstützung durch die Elektroden 6 eine Wirkung auf das zu behandelnde Band 1 ausübt. Dies ist beispielsweise bei allen auch chemisch wirkenden Elektrolytflüssigkeiten gegeben, wie beispielsweise bei Mineralsäuren. Aus diesem Grund ist der Behälter 10 größer als es für den rein elektrisch unterstützten Behandlungsvorgang vorgesehen sein müßte und es ist im Behälter 10 daher auch ein Bereich vorgesehen, in welchem keine Elektroden vorhanden sind und der Elektrolyt 5 auf rein chemische Weise auf das zu behandelnde Gut einwirkt.

Wie in Fig. 5b dargestellt ist, kann auch bei der Variante der Erfindung mit auch rein chemisch wirksamem Elektrolyt 5 im Behälter 7 eine Behandlung mit wechselnder Polarität vorgesehen sein. Das bevorzugte Ausführungsbeispiel für eine derartige Anlage wäre ein Neutralelektrolyt 3 im Behälter 7, wobei in der Abfolge der Elektroden 41, 42, 4 das Band 1 abwechselnd kathodisch, anodisch und wiederum kathodisch behandelt wird, während im Behälter 10 nur Kathoden 6 für eine anodische Behandlung des Bandes vorgesehen sind.

Der Elektrolyt 5 im Behälter 10 ist analog zum vorhergehenden Beispiel auch wieder chemisch wirksam, weshalb im Behälter 10 auch ein Bereich ohne Elektroden 6, d. h. zur Behandlung ohne Stromunterstützung, vorgesehen ist.

Wie in den Fig. 6a und 6b beispielhaft dargestellt ist, können die in den bisherigen Fig. dargestellten und eine Behandlungseinheit bildenden Anordnungen von zusammengehörigen Behältern 7 und 10 auch in im wesentlichen beliebiger Abfolge hintereinander geschaltet werden. So zeigt etwa die Fig. 6a eine erste Behandlungseinheit a, welcher eine abwechselnd kathodische, anodische und wiederum kathodische Behandlung des Guts 1 in einem ersten Elektrolyt 3 und anschließend eine anodische Behandlung in einem zweiten Elektrolyt 5 stattfindet. Wiederum stehen die Elektroden 4 und 6, die in verschiedenen Behältern angeordnet sind, miteinander in Verbindung. Die Behandlungseinheit b entspricht im wesentlichen der Grundvariante mit lediglich je einer Elektroden-sorte 4', 6' in den zusammengehörigen Behältern.

Zwischen den einzelnen Behältern sind vorzugsweise wiederum Reinigungseinheiten 30 vorgesehen und zwischen den beiden oben beschriebenen Behandlungseinheiten a, b ist ein Behälter 60 mit einer Behandlungsflüssigkeit, welche zur Neutralisierung eines der Elektrolyten 5 oder 3' dienen kann bzw. welcher für eine beliebige gewünschte Zwischenbehandlung des Bandes 1 vorgesehen ist.

Ein weiteres Beispiel für zwei miteinander kombinierte Behandlungseinheiten a, b ist in Fig. 6b dargestellt. Hierbei entspricht die Behandlungseinheit a der Grundvariante, während die Behandlungseinheit b einen Behälter umfaßt, in welchem der Elektrolyt 5' auch rein chemisch wirksam ist und daher ein Bereich vorgesehen ist, in dem keine Elektroden 6' im Behälter vorgesehen sind. Anstelle des Behandlungsbehälters 60 ist hierbei eine mehrstufige Spülanlage 61 für das zu behandelnde Gut eingezeichnet. Damit soll angedeutet werden, daß nicht nur die beiden dargestellten Anlagen 60, 61, sondern daß beliebige Behandlungseinrichtungen für das kontinuierlich durchlaufende Gut zwischen einzelnen aufeinanderfolgenden Behandlungseinheiten, welche gemäß der Erfindung aufgebaut sind, vorgesehen sein kann.

Dies wird auch durch die Fig. 7 beispielhaft dargestellt, in welcher vier Behandlungseinheiten a, b, c, d vorgesehen sind, die jede gemäß der Erfindung und beispielsweise wie in einer der zuvor beschriebenen Figuren aufgebaut sein kann. Zwischen diesen einzelnen und in beliebiger Anzahl hintereinander schaltbaren Behandlungseinheiten a, b, c, d befinden sich beliebige Zwischenbehandlungseinheiten, was in Fig. 7 durch drei Spüleinheiten 61, beispielhaft dargestellt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Beizen von kontinuierlich durchlaufendem elektrisch leitendem Gut, insbesondere Metallbändern, -drähten oder -profilen, wobei das Gut zumindest eine Behandlungseinheit und dabei aufeinanderfolgend zumindest zwei mit wäßrigen Elektrolyten gefüllte Behälter durchläuft, wobei zumindest einer kathodischen Behandlung in einem ersten Behälter lediglich eine anodische Behandlung in einem unmittelbar darauffolgenden Behälter folgt und dabei Strom von zumindest einer Elektrode des ersten Behälters über das zu behandelnde Gut zu der Elektrode des zweiten Behälters geleitet und durch das Gut ein Stromkreis zwischen den in den aufeinanderfolgenden Behältern befindlichen Elektroden unterschiedlicher Polarität geschlossen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Gut im Behälter für die kathodische Behandlung durch

Vorbeiführen an unterschiedlich gepolten Elektroden auch einer Behandlung wechselnder Polarität unterworfen wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Stromfluß über das zu behandelnde Gut zwischen den einander nächstliegenden Elektroden der aufeinanderfolgenden Behälter erzeugt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Gut in aufeinanderfolgenden Behältern mit Elektrolyten unterschiedlicher Eigenschaften, insbesondere unterschiedlicher Zusammensetzung, behandelt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das Gut im ersten Behälter einer Behandlung in Neutralelektrolyt oder nur geringfügig aggressivem Elektrolyt und im darauffolgenden Behälter einer Behandlung in aggressivem Elektrolyt unterworfen wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei das Gut zumindest bei Austreten aus einem Behälter oder Eintreten in den darauffolgenden Behälter von mittransportiertem Elektrolyt gereinigt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei das Gut zwischen aufeinanderfolgenden Behältern einer Neutralisationsbehandlung für den mittransportierten Elektrolyten unterworfen wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Gut zumindest zwei kathodischen und zwei anodischen Behandlungen unterzogen und zwischen der letzten kathodischen und der folgenden letzten anodischen Behandlung von einem Behälter in einen unmittelbar darauffolgenden Behälter eingebracht und von mittransportiertem Elektrolyt gereinigt bzw. dieser neutralisiert wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei mehrere Behandlungseinheiten durchlaufen werden und das zu behandelnde Gut zwischen den Behandlungseinheiten von mittransportiertem Elektrolyt gereinigt bzw. dieser neutralisiert wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei bei Stillstand der Anlage, bei entferntem Behandlungsgut usw. die Elektroden in aggressivem Elektrolyt mit einer Schutzspannung beaufschlagt werden, die eine Beschädigung oder Abtragung des Elektrodenmaterials verhindert.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Spannungsabfall zwischen dem zu behandelnden Gut und der letzten Elektrode entlang des Durchlaufweges des Gutes bestimmt wird, und bei Registrierung eines Spannungssprunges das Gut aus

der Beizeinheit entfernt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das zu behandelnde Gut für die anodische Behandlung durch einen Behälter geführt wird, dessen Elektrolyt aggressive Ionen, wie beispielsweise Fluorid-, Chlorid-, Sulfat- oder Nitrationen oder beliebige Kombinationen davon, enthält. 5
13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, umfassend zumindest eine Behandlungseinheit mit zumindest zwei in Durchlaufrichtung des Gutes (1) unmittelbar aufeinanderfolgende Behälter (7, 10) für wässrige Elektrolyten, wobei in jedem Behälter zumindest eine Elektrode (4, 6) vorgesehen ist und wobei in den ersten der aufeinanderfolgenden Behälter (7) zumindest eine Anode (4) eintaucht und alle Elektroden (6) im unmittelbar darauffolgenden Behälter (10) kathodisch geschaltet sind. 10
15
20
14. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei im ersten Behälter (7) zumindest zwei Elektroden (4,41,42) mit unterschiedlicher Polarität vorgesehen sind. 25
15. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei die aufeinanderfolgenden Behälter (7, 10) mit wässrigen Elektrolyten (3, 5) unterschiedlicher Eigenschaften, insbesondere unterschiedlicher Zusammensetzung, gefüllt sind. 30
16. Vorrichtung gemäß Anspruch 15, wobei der erste Behälter (7) mit Neutralelektrolyt oder wenig aggressivem Elektrolyt (3) und der unmittelbar darauffolgende Behälter (10) mit aggressivem Elektrolyt (5), enthaltend beispielsweise Fluorid-, Chlorid-, Sulfat- oder Nitrationen oder beliebige Kombinationen davon, gefüllt ist. 35
17. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei zwischen je zwei der aufeinanderfolgenden Behälter (7, 10) Reinigungseinrichtungen (30, 61) für das zu behandelnde Gut (1) bzw. Neutralisationseinrichtungen (60) für mittransportieren Elektrolyt vorgesehen sind. 40
45
18. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei zumindest je eine Elektrode (4, 6) unterschiedlicher Polarität zweier aufeinanderfolgender Behälter (7, 10), vorzugsweise die einander nächstliegenden Elektroden, über eine Stromquelle (8) miteinander verbunden sind. 50
19. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei zwischen je zwei Behältern mit Elektroden unterschiedlicher Polarität, vorzugsweise Behältern, deren Elektroden nicht miteinander verbunden sind, Reinigungsanlagen (30,61) für das Gut (1) 55

bzw. chemische Behandlungseinheiten (60), insbesondere Neutralisationseinrichtungen für Elektrolyten (3,5) vorgesehen sind.

20. Vorrichtung gemäß Anspruch 13, wobei alle Elektroden (6) im zweiten Behälter (10) aus dem gleichen Material angefertigt sind.

Fig 1.

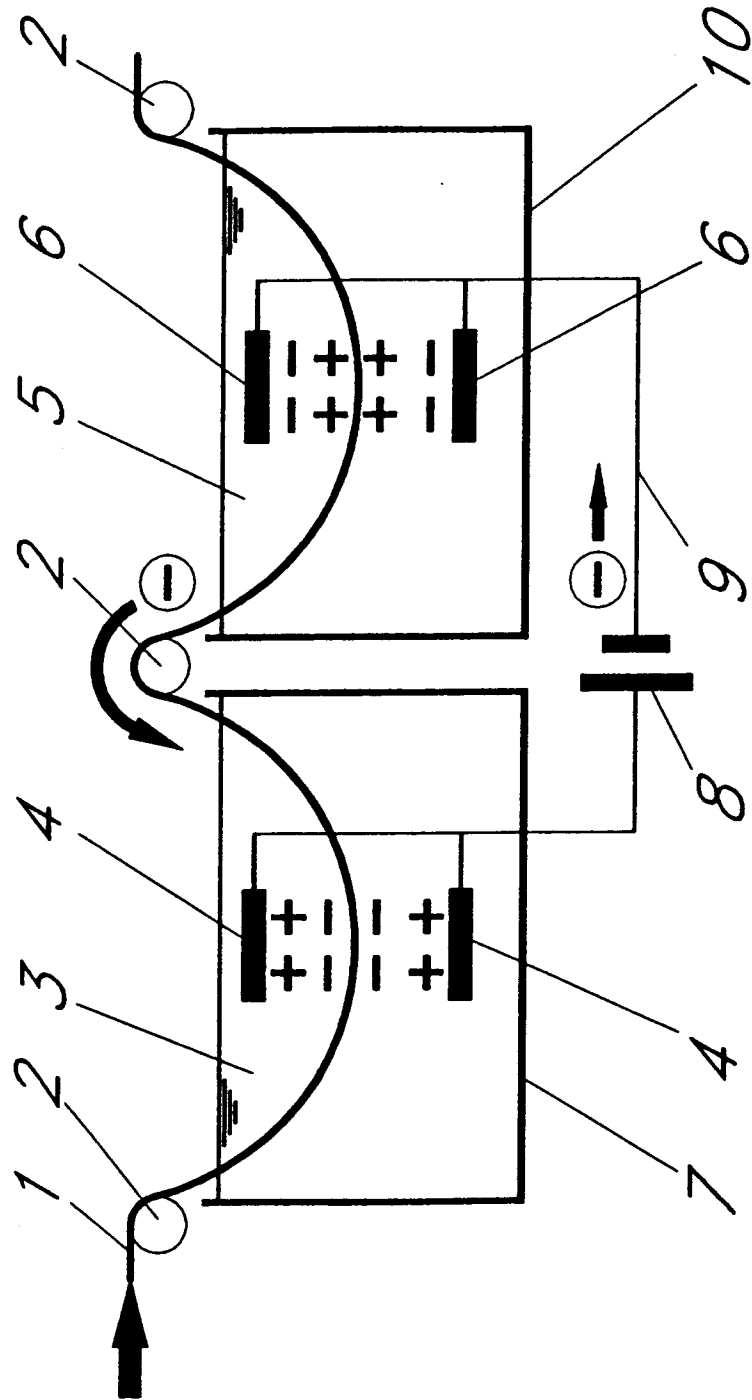


Fig. 2a

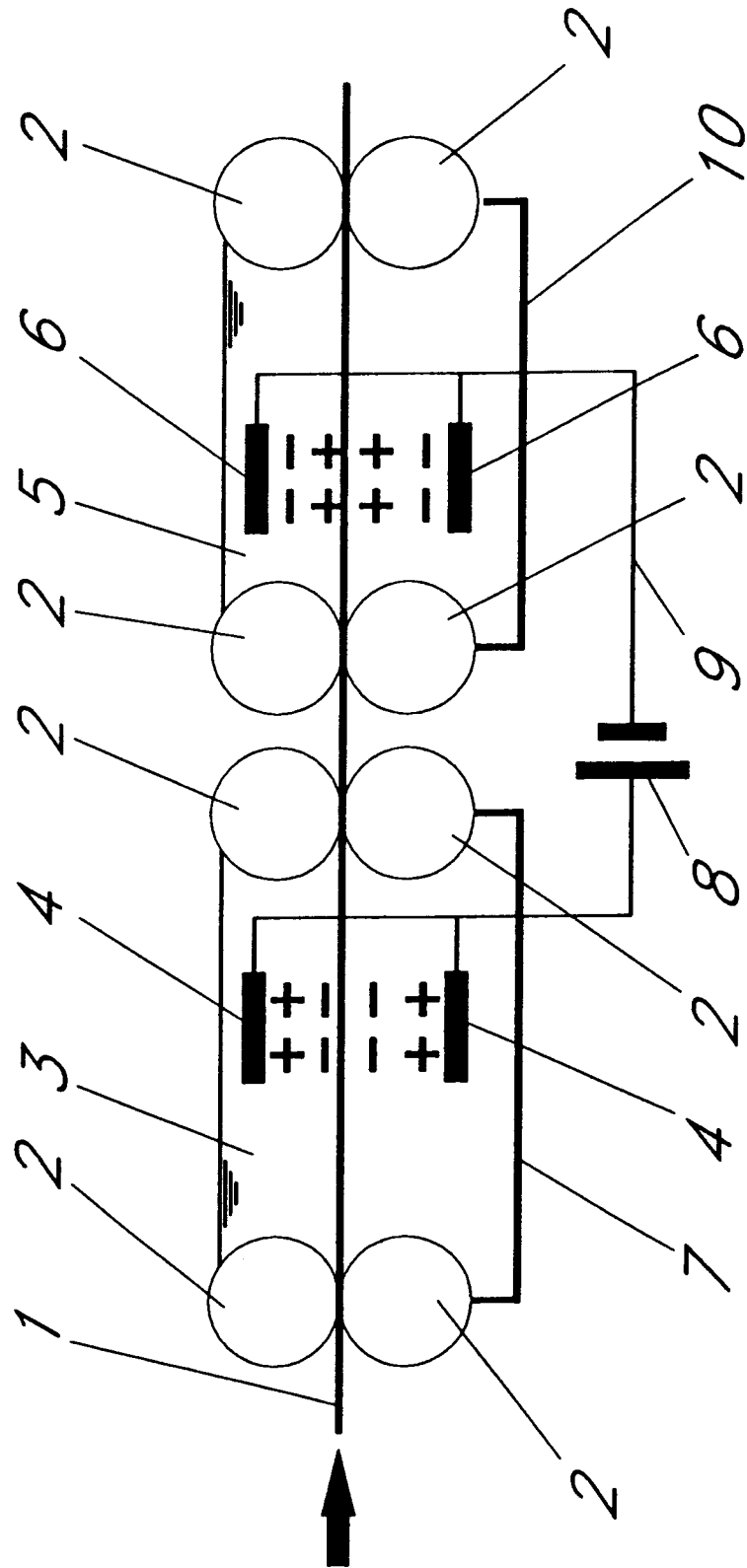
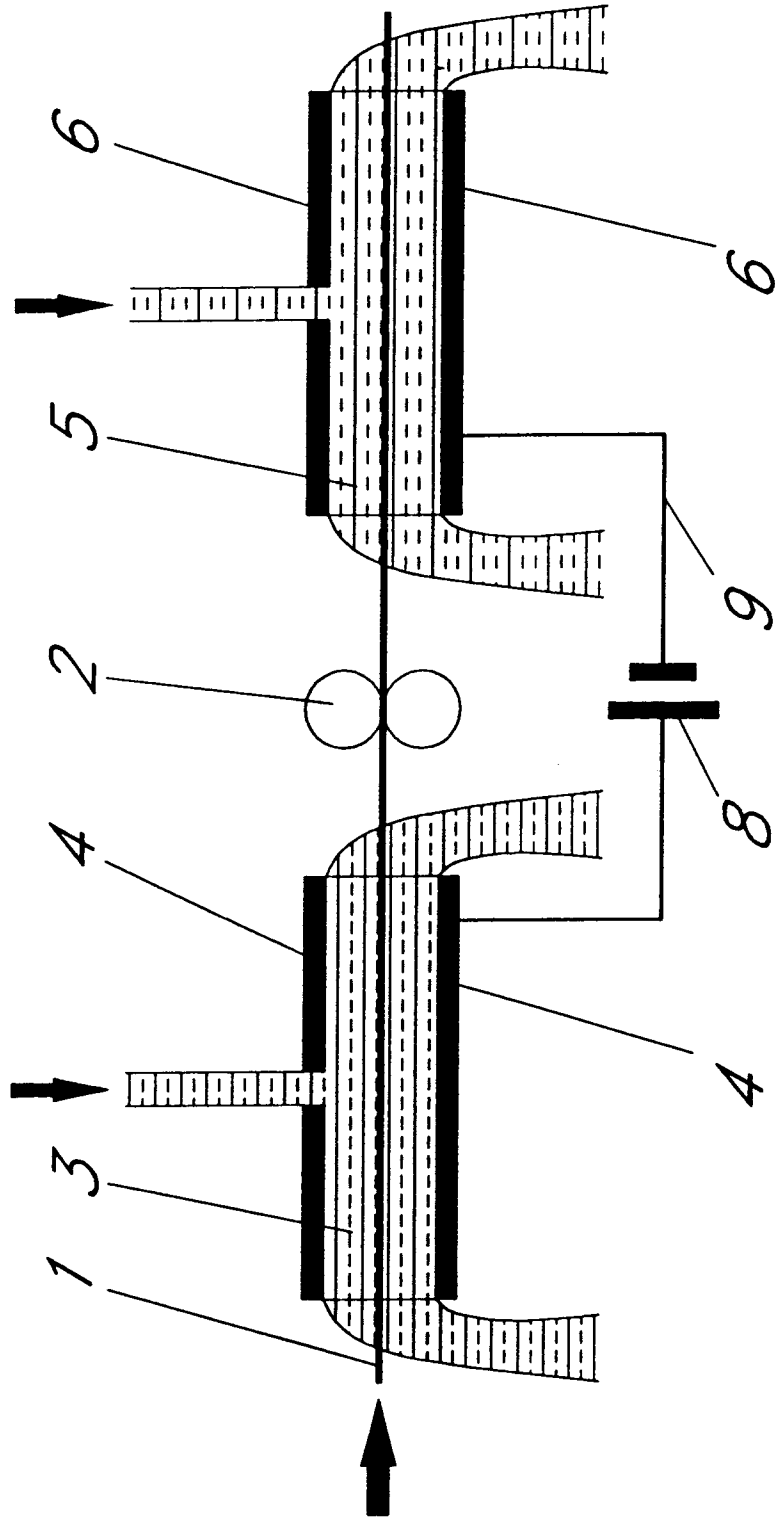


Fig. 2b



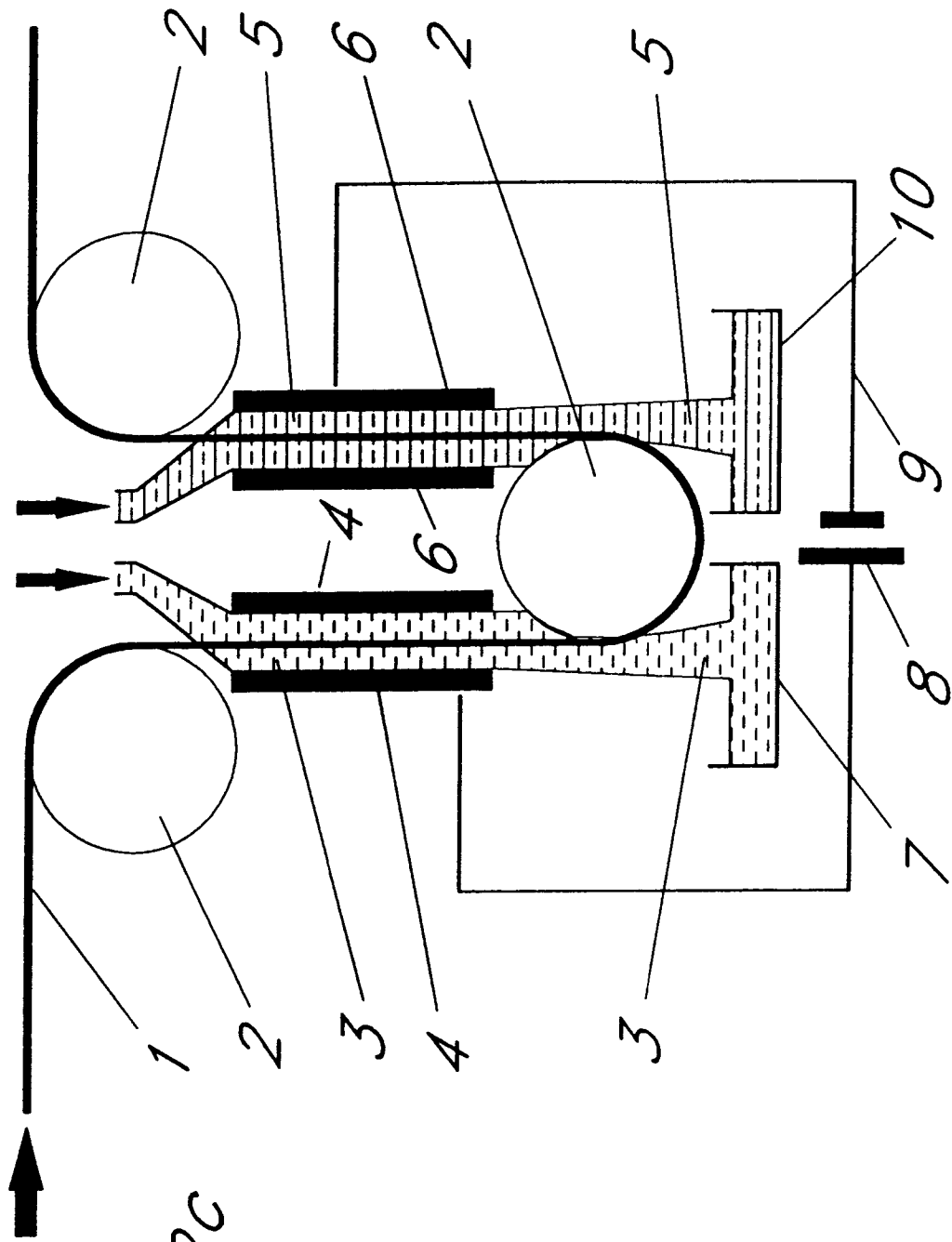


Fig. 2c

Fig. 3.

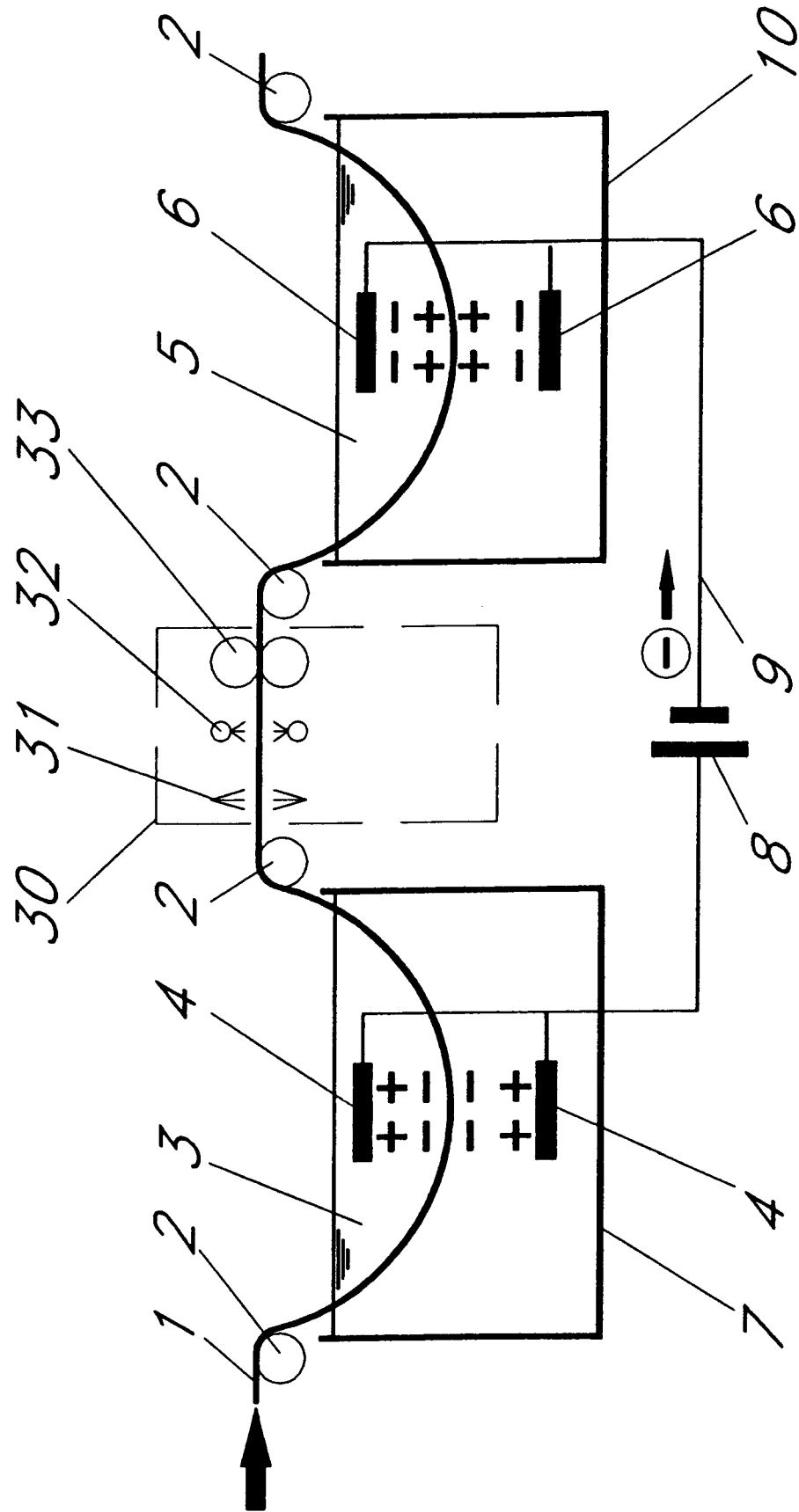


Fig. 4.

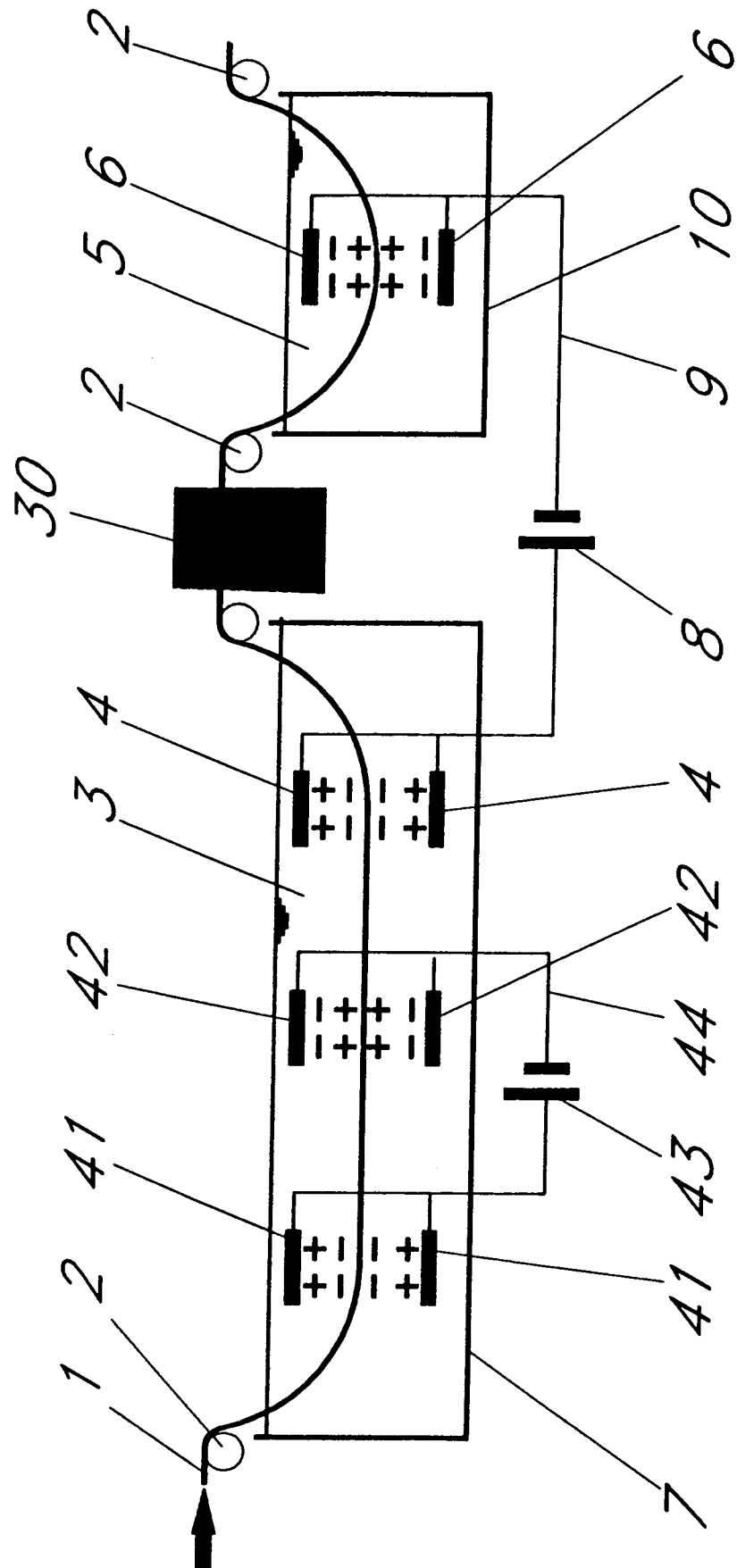


Fig. 5a

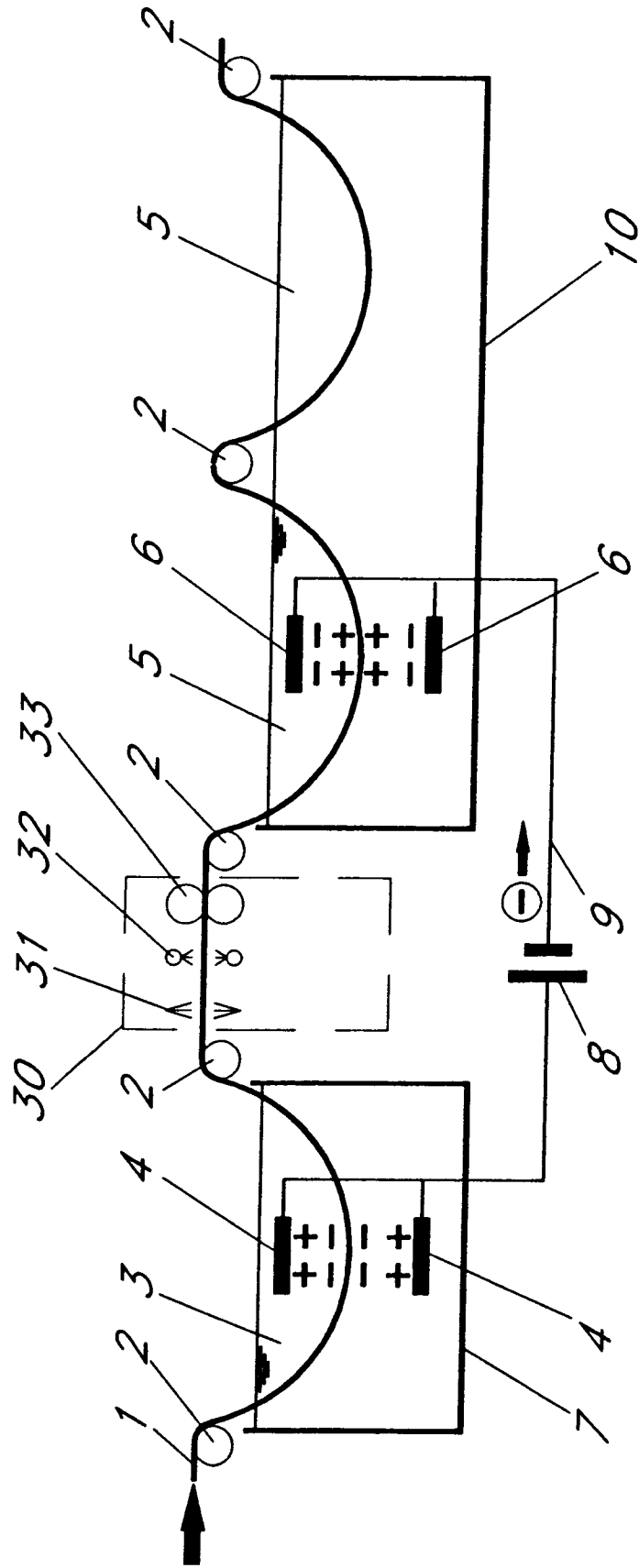


Fig. 5b

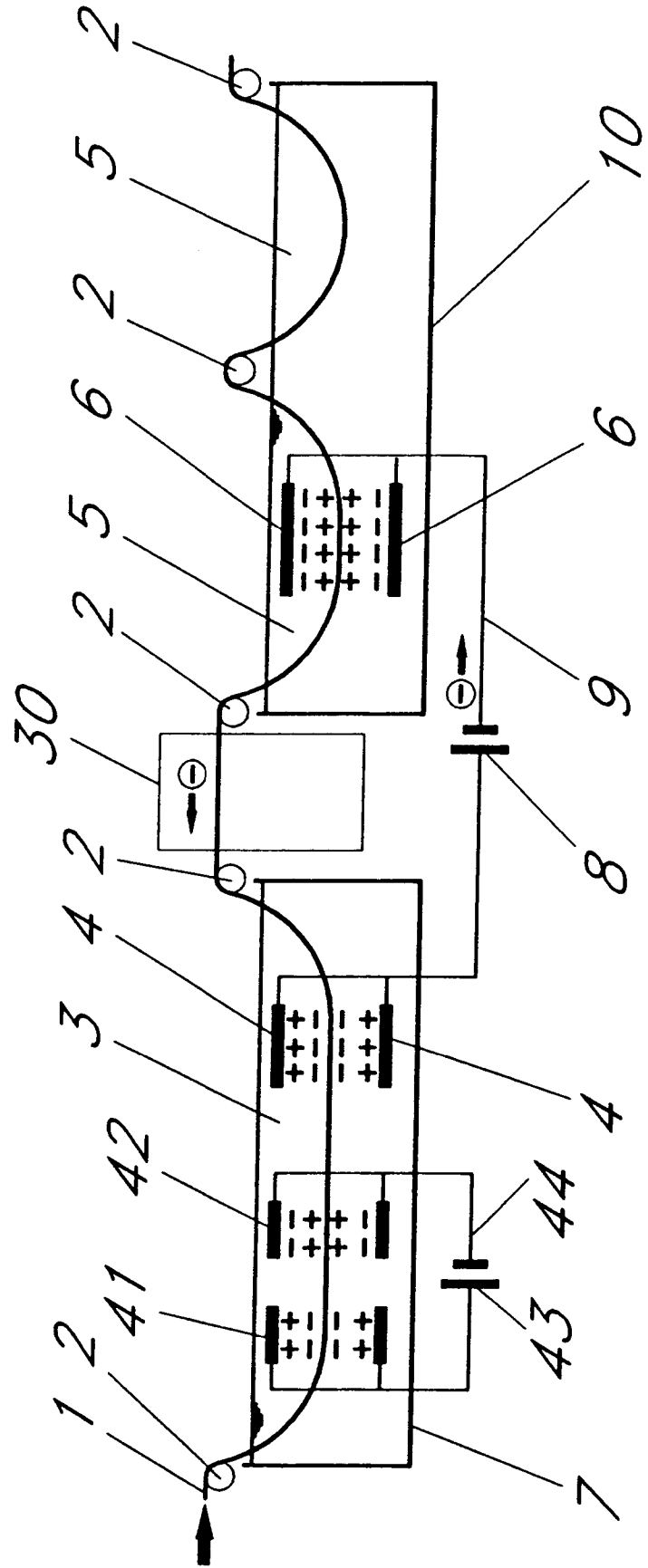


Fig. 6a

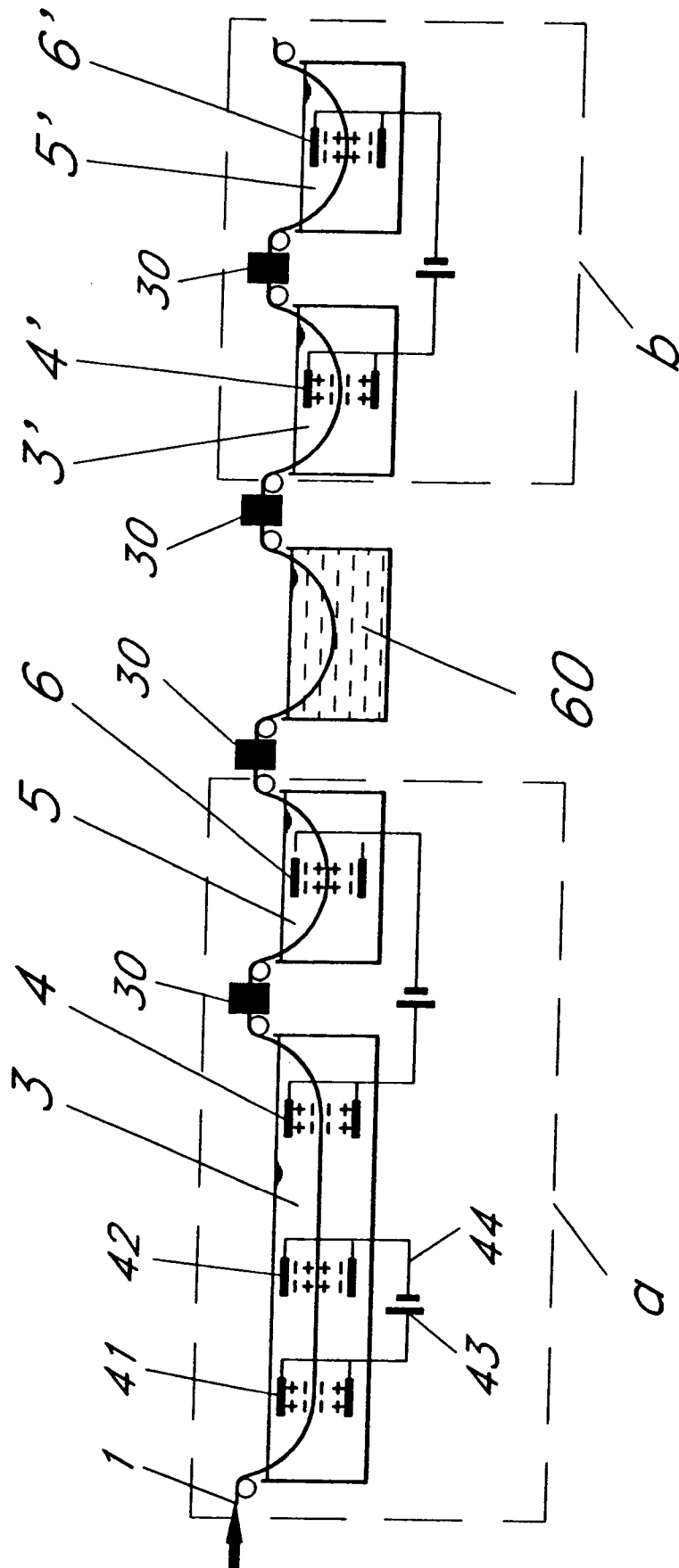


Fig. 6b

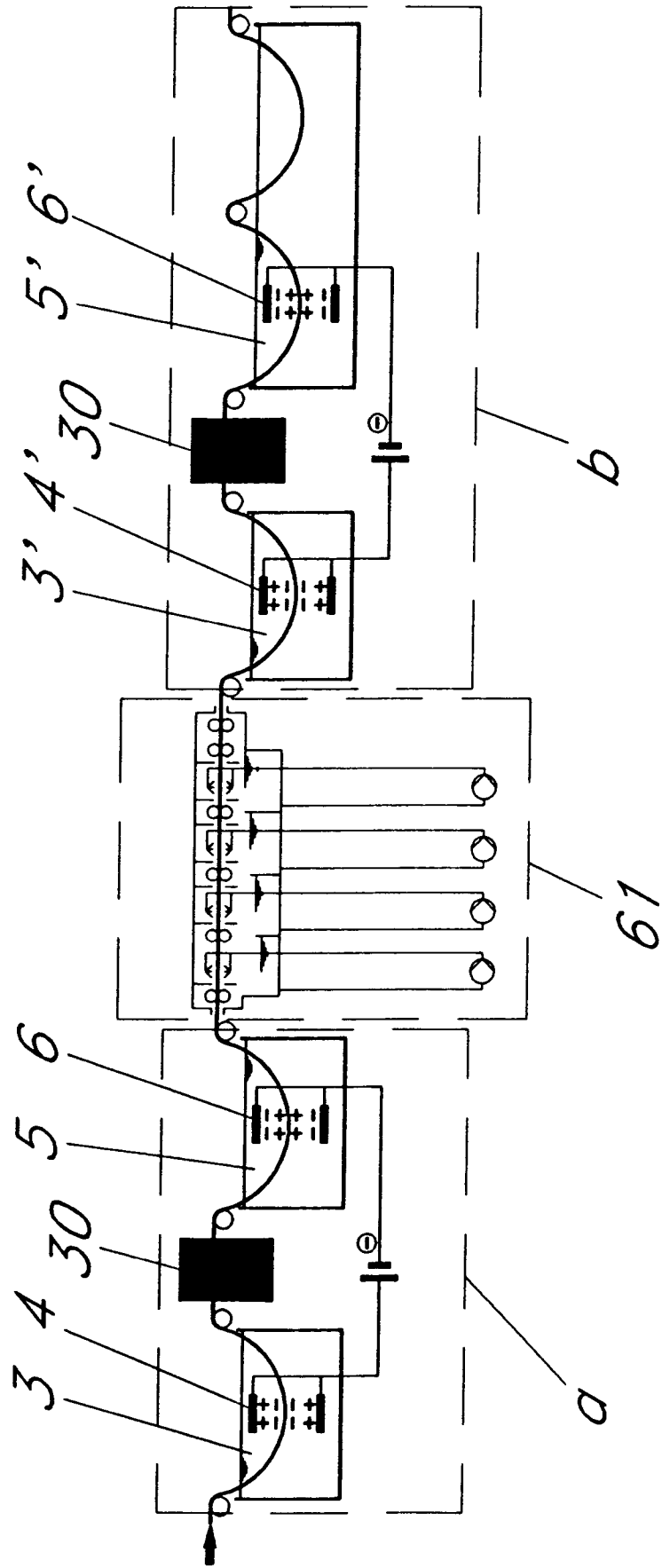
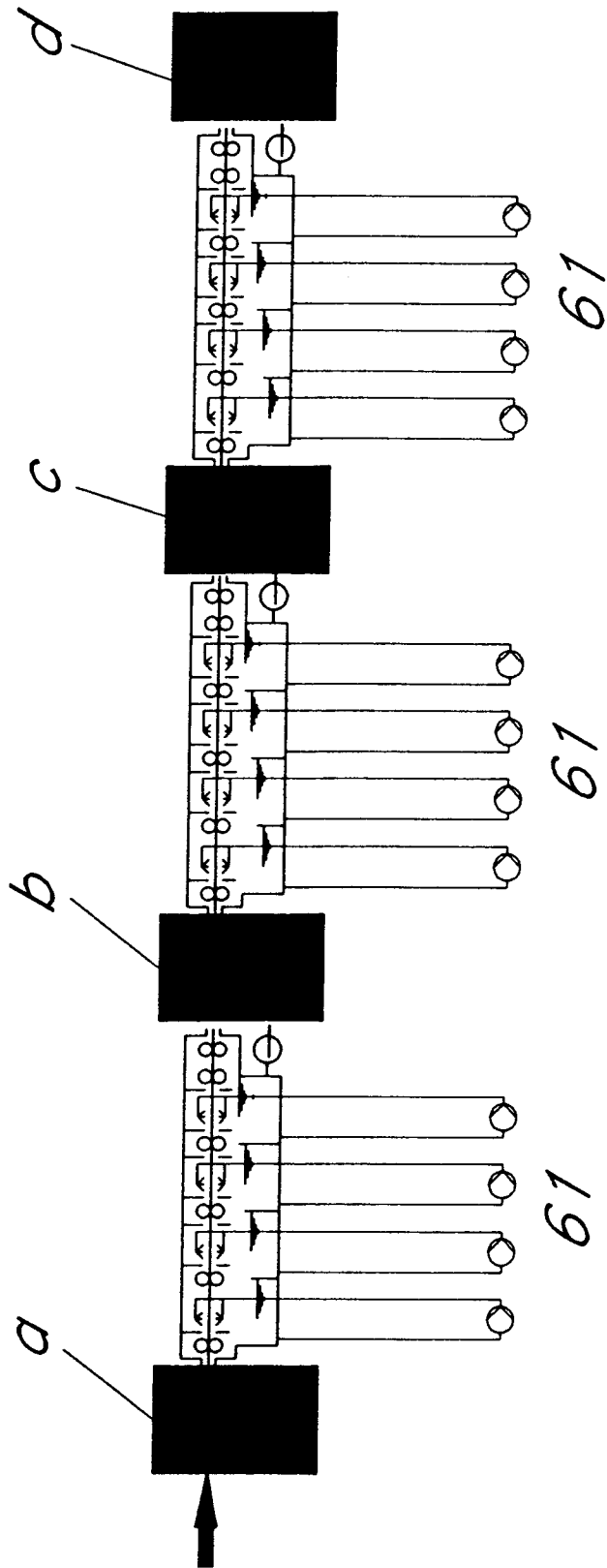


Fig. 7





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 89 0135

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 391 685 (G.A.SHEPARD) 5. Juli 1983 * Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 54 * * Abbildung 1 * ---	1, 3, 4, 13, 15	C25F7/00 C25F1/06
X	EP-A-0 235 595 (HOESCH STAHL AG.) 9. September 1987 * Seite 8, Zeile 1 - Zeile 8 * * Seite 12, Zeile 10 - Seite 13, Zeile 31 * * Abbildung 2 * ---	1, 3, 9, 1317-19	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 007 (C-087)16. Januar 1982 & JP-A-56 130 500 (KOKOKU KOSENSAKU KK) 13. Oktober 1981 * Zusammenfassung * ---	1, 3, 4, 5, 12, 13, 15, 16, 18	
A	EP-A-0 367 112 (HITACHI LTD) 9. Mai 1990 * Seite 4, Zeile 47 - Seite 5, Zeile 26 * * Abbildung 1 * ---	2, 6, 7, 8, 17	
A	FR-A-2 431 554 (RUTHNER INDUSTRIEANLAGEN AG.) 15. Februar 1980 * Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 16 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 SEPTEMBER 1992	Prüfer GROSEILLER P.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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	

EPO FORM 1503 01.82 (P0401)