



(19)

## Europäisches Patentamt

European Patent Office

## Office européen des brevets



(11)

EP 0 838 542 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**29.04.1998 Patentblatt 1998/18**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C25F 7/00**, **C25F 1/04**

(21) Anmeldenummer: 97117775.3

(22) Anmeldetag: 14.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV RO SI**

(30) Priorität: 25.10.1996 AT 1872/96

(71) Anmelder:  
**Andritz-Patentverwaltungs-Gesellschaft m.b.H.**  
**8045 Graz (AT)**

(72) Erfinder:

- Karner, Wilhelm, Dr. techn.  
3032 Eichgraben (AT)
  - Starcevic, Jovan, Dipl.-Ing. Dr.  
1230 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Schweinzer, Friedrich**  
**Stattegger Strasse 18**  
**8045 Graz (AT)**

## (54) Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen von metallischen Bändern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Beizen von Edelstahlbändern, wobei der elektrische Strom indirekt, d.h. ohne elektrisch leitende Berührung zwischen Band (3) und Elektroden (15),(16), durch das Band geleitet wird. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß das Band vertikal geführt und die Elektrolytlösigkeit (24),(24') zwischen das Band und die Elektroden eingebracht wird. Weiters betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

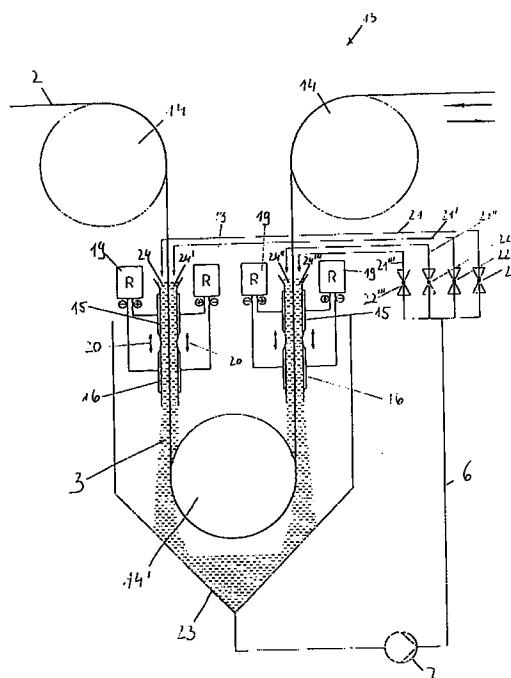


Fig. 3

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen von metallischen Bändern, insbesondere Edelstahlbändern, Bänder aus Titan, Aluminium oder Nickel, wobei der elektrische Strom indirekt, d.h. ohne elektrisch leitende Berührung zwischen Band und Elektroden, durch das Band geleitet wird.

Beim Beizen von kaltgewalzten Edelstahlbändern wird üblicherweise das sogenannte "Neutralelektrolyt" Verfahren eingesetzt. Hierbei wird die Spannung indirekt auf das Band geprägt. Das bedeutet, daß es keine Berührungsstellen zwischen etwaigen Stromrollen und Band gibt. Ein weiteres Merkmal dieses Verfahrens ist, daß die Anoden und Kathoden vollständig mit Elektrolyt bedeckt und horizontal angeordnet sind, d.h. es handelt sich um horizontale geflutete Zellen. Ferner ist aus der AT-PS 373 922 ein Verfahren zum elektrolytischen Galvanisieren von Band bekannt. Hier handelt es sich um eine vertikale Anordnung der Elektroden. Die Elektrolytflüssigkeit wird in den Spalt zwischen den Anoden und Band geleitet. Die Spannung wird direkt auf das Band geprägt - die Kathoden sind als Stromrollen ausgeführt. Außerdem ist aus dem Patent US 4363709 das Beizen von Edelstahlband mit höheren Stromdichten bekannt. Erwähnt werden Stromdichten von 40-60 A/dm<sup>2</sup> ohne jedoch auf die Apparatur einzugehen mit welcher diese in einer großtechnischen Anlage, in einem vernünftigen Spannungsbereich (= unter 40 Volt) verwirklicht werden können.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Band vertikal geführt wird. d.h. die Anoden und Kathoden sind vertikal angeordnet; und die Elektrolytflüssigkeit wird zwischen das Band und die Elektroden eingebracht. Die Zelle ist durch die vertikale Anordnung platzsparend. Der Platzbedarf beträgt ca. 2 m gegenüber 8 m bei herkömmlichen Anlagen.

Weiters ergibt sich eine sehr gute Bandführung dadurch, daß das Band keinen Durchhang aufweist. Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Anoden und Kathoden in Abhängigkeit von der Banddimension veränderbar ist. Hierbei wird erreicht, daß bei verschiedenen Banddimensionen die maximale Stromausbeute bei niedrigster Spannung erreicht werden kann. Sind Anode und Kathode zu nah aneinander angeordnet, ergibt sich ein direkter Stromfluß. Andererseits steigt mit ihrem Abstand der Spannungsabfall im Band. Naturgemäß hängt dieser Spannungsabfall mit dem Bandquerschnitt zusammen. Es gibt demnach für jede Banddimension einen optimalen Abstand.

Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytaufgabemenge im Spalt, zwischen den Elektroden und dem Band, geregelt erfolgt. Dadurch kann das Band hydraulisch genau mittig zwischen den Elektroden stabilisiert werden. So kann der Abstand zwischen Elektroden und Band auf

ein Minimum reduziert werden.

Eine vorteilhafte Variante der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, Elektrolytkonzentration und die Ladungsdichte (Coulomb per Flächeneinheit) gezielt auf das zu beizende Band eingestellt werden. Dadurch können die Beizbedingungen auf jede Banddimension, Anlagengeschwindigkeit, Behandlungszeit, Zunderart etc. optimal eingestellt werden.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Spalt zwischen den Elektroden und dem Band verändert wird. So kann der Abstand einfach an die Bandwelligkeit angepaßt werden.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bandwelligkeit ermittelt und die Elektroden vom Band entfernt werden, so daß eine Berührung, zwischen Band und Elektrode vermieden wird. Dadurch können Berührungen zwischen Band und Elektroden vermieden werden, die zu Kurzschlägen führen würden.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen von metallischen Bändern, insbesondere Edelstahlbändern, Bänder aus Titan, Aluminium oder Nickel, wobei der elektrische Strom indirekt, d.h. ohne elektrisch leitende Berührung zwischen Band und Elektroden, durch das Band geleitet wird. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß das Band vertikal verläuft und zwischen Elektroden und Band ein vertikaler Spalt vorgesehen ist, in den Elektrolytflüssigkeit eingebracht wird. Die Zelle ist durch die vertikale Anordnung platzsparend. Der Platzbedarf beträgt ca. 2 m gegenüber 8 m bei herkömmlichen Anlagen. Weiters ergibt sich eine sehr gute Bandführung dadurch, daß das Band keinen Durchhang aufweist.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß Anoden und Kathoden zueinander versetzt in Bandrichtung angeordnet sind, d.h. das Band läuft jeweils zwischen zwei gegenüberliegenden Anoden bzw. zwei gegenüberliegenden Kathoden hindurch. Dadurch ergibt sich auch am Bandrand eine gleichmäßiger Stromfluß und somit eine gleichmäßige Beizwirkung.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenoberfläche, oder die Anoden zur Gänze, bevorzugt aus Blei, oder Bleilegierungen, oder Iridiumoxid oder aus Graphit hergestellt sind. Das Material aus dem die Anoden hergestellt sind ergibt eine chemische Passivierung gegenüber dem anodischen Angriff der Elektrolytanionen. Vorzugsweise wird Blei mit Sulfationen (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) und Iridiumoxyd mit Sulfat- und/oder Chloridionen (Cl<sup>-</sup>) eingesetzt. Ferner kann auch Graphit mit verschiedenen Anionen oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Eine vorteilhafte Variante der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Regelungseinrichtung für die Elektrolytaufgabemenge vorgesehen ist, wobei pro Flüssigkeitskanal zwischen Band und Elektrode eine separate Regelungseinrichtung vorgesehen sein kann.

Dadurch kann einerseits die Strömung an die Bandbreite angepaßt und auch für Bändern unterschiedlicher Breite optimal eingestellt werden. Durch die sich ergebende hydraulische Führung des Bandes kann die Position des Bandes gezielt zwischen den Elektroden eingestellt werden. Die herkömmlichen Anlagen benötigen üblicherweise zwei Gleichrichter pro Zelle - einen für die Bandunterseite und einen für die Bandoberseite. Bei der erfindungsgemäßen Zelle kann ein Gleichrichter für eine oder auch für mehrere Zellen installiert werden. Durch die hydraulische Bandführung, die durch die Regelung der Elektrolytaufgabemenge ermöglicht wird, kann nun z.B. die Bandoberseite, wenn sie stärker verzundert ist, näher an die Elektroden gedrückt und dadurch intensiver gebeizt werden.

Ein günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Einstellung bzw. Regelung des Abstandes zwischen Anoden und Kathoden vorgesehen ist. Der verstellbare Abstand zwischen Anode und Kathode ermöglicht eine Anpassung des Stromflusses und in weiterer Folge eine Senkung der Stromkosten.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Einstellung des Spaltes zwischen Band und Elektrode vorgesehen ist. So kann der Abstand leicht an die Bandwelligkeit angepaßt werden.

Eine günstige Variante der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Erkennung der Bandwelligkeit vorgesehen ist, die mit der Einstelleinrichtung der Elektroden verbunden ist. Dadurch werden Berührungen zwischen Band und Elektroden vermieden, die zu Kurzschlüssen führen könnten.

#### Ausführungsbeispiel:

Um das Verfahren zu erproben wurde eine Versuchsanlage gebaut. Die Anordnung besteht aus einer a) Abhaspel und b) Aufhaspel die es ermöglichen das Band mit einer Geschwindigkeit bis zu 60 m/min durch die Behandlung durchzuziehen. Die Behandlung besteht aus einer c) chemischen Entfettung, um das eingölte Band reinigen zu können, und d) einer elektrolytischen Zelle. Die Zelle ist verbunden mit e) 4 Gleichrichtern. Jeder von ihnen hat eine Leistung von max. 3000 A/32 V. Die Anordnung der Elektroden wurde so gewählt, daß jeweils nur ein f) Anoden- / g) Kathodenpaar mit einem Gleichrichter verbunden ist. Die Elektrodenabstände wurden manuell eingestellt.

Mit dieser Anordnung wurde ein Bund von geglühtem Edelstahlkaltband behandelt.

Material :AISI 304

Dicke: 0.5 mm

Breite: 320 mm

Bundgewicht : 1000 kg

Es wurde bei konstanter Anlagengeschwindigkeit

von ca. 50 m/min der Gleichrichterstrom gesteigert. Bei einer Stromaufgabe von 6000A (4x1500 A) war das Band vollkommen zunderfrei. Bei einer Stromaufgabe von 8000 A ergab sich ein verbesserter Glanz der Bandoberfläche. Hierbei, bei einer Stromdichte von ca. 200 A/dm<sup>2</sup>, gab es in der Zelle keine Probleme mit Elektrolytüberhitzung, zu hoher örtlichen Erhitzung des Bandes oder nur ungenügender Gasabführung. Die Auswertung der Versuche bestand auch darin die Gleichmäßigkeit der Stromaufgabe zu bestimmen. Dies wurde durch die Glanz- und Farbmessungen gemacht. Es wurde festgestellt, daß die Schwankungen nicht größer waren als beim Ausgangsmaterial. Es wurden auch die besonders verzunderten Bandränder vollständig entzündert.

Die Erfindung wird nun anhand der Zeichnungen beispielhaft erläutert, wobei Fig. 1 das Schema einer herkömmlichen Beizanlage mit Neutralelektrolyt, Fig. 2 eine Anlage nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, Fig. 3 eine Zelle nach der Erfindung darstellt.

Fig. 1 zeigt einen Beizbehälter 1 nach dem Stand der Technik. Das Metallband 2 wird durch den Elektrolyt 3, beispielsweise Na2SO4, zwischen den Kathoden 4 und Anoden 5 hindurchgeführt. Der Abstand zwischen Elektroden und Band beträgt üblicherweise ca. 70 bis 150 mm, wobei das Band 2 einen gewissen Durchhang aufweist, der durch Stützwalzen, z.B. in Anlagenmitte, verringert werden kann. Der Elektrolyt 3 wird von einer Pumpe 7 über eine Leitung 6 in den Beizbehälter 1 geleitet und über eine Leitung 8 beispielsweise in einen Zwischenbehälter 9 abgeleitet, von wo der Elektrolyt 3 wieder rezirkuliert wird.

Fig. 2 zeigt eine Anlage mit einer Abhaspel 11 und einer Aufhaspel 18, die es ermöglichen das Band mit einer Geschwindigkeit bis zu 60 m/min durch die Behandlung hindurchzuziehen. Die Behandlung besteht aus einer chemischen Entfettung 12, um das eingölte Band reinigen zu können, und einer elektrolytischen Zelle 13. Die Zelle ist verbunden mit 4 Gleichrichtern. Jeder von ihnen hat eine Leistung von max. 3000A/32 V. Die Anordnung der Elektroden 15, 16 wurde so gewählt, daß jeweils nur ein Anoden(15) - Kathoden(16)paar mit einem Gleichrichter verbunden ist. Das Band 2 wird hier über Walzen 14, 14' umgelenkt.

Fig. 3 zeigt eine elektrolytische Zelle nach der Erfindung. Das metallische Band 2, z. B. Edelstahlband, wird in den Spalt zwischen den Elektroden 15, 16 geführt. Jeweils ein Anoden(15) - Kathoden(16)paar ist mit einem Gleichrichter 19 verbunden. Die Elektroden, z.B. die Kathode 16, kann in Richtung 20 bewegt werden, so daß der Abstand zwischen Anode 15 und Kathode 16 einstellbar ist. Dies ermöglicht eine optimale Stromnutzung. Die Elektrolytaufgabe erfolgt wiederum mittels Pumpe 7 über eine Leitung 6, wobei Leitungen 21, 21', 21", 21''' vorgesehen sind, die den Elektrolyt 3 in die Spalte 24, 24', 24", 24''' zwischen den Elektroden 15, 16 und dem Band 2 einspeisen. Die Elektrolytaufgabe kann nun durch Regelorgane 22, 22', 22", 22''' an die

erforderlichen Bedingungen angepaßt werden. Nach Durchgang zwischen den Elektroden wird der Elektrolyt 3 im unteren Teil 23 der elektrolytischen Zelle 13 gesammelt und wiederum der Pumpe 7 zugeführt. Die neue Zelle weist höhere Leistung auf als die herkömmlichen. Bei gleicher elektrischer Leistung kann durch den geringeren Spannungsabfall mehr Strom durch das Band geleitet werden. Gleichzeitig jedoch ist die neue Zelle strömungsmechanisch so konzipiert, daß sehr hohe Stoffaustauschzahlen sowie Wärmeübergangswerte erreicht werden. Dies ergibt sich durch eine hohe Turbulenz bedingt durch den kleinen Spalt zwischen den Elektroden und dem Band sowie durch die Bandbewegung d.h. es werden die gelösten Metalle sowie die Wärme aus der Reaktionszone sehr effektiv abtransportiert. Der wesentliche Vorteil der erfindungsgemäßen Zelle gegenüber der gefluteten Zelle nach dem Stand der Technik (siehe Fig. 1) liegt in der besseren Bandführung und dem höheren Stoff- und Wärmeaustausch, dadurch ergibt sich eine höhere Beizleistung. Die herkömmlichen Zellen weisen eine Gleichrichterleistung von 11000 A (2 x 5500) auf. Je nach Abstand zwischen Elektroden und Band (ca. 50 - 150 mm) liegt der Spannungsabfall zwischen 25 und 40 V.

Die erfindungsgemäße Zelle kann 50000 A bei ca. 17 V auf das Band übertragen.

Die Erfindung ist nicht durch die dargestellten Ausführungen beschränkt. Vielmehr können auch alle bekannten Varianten der Schaltung und Anordnung der Elektroden, wie z.B. entsprechende Polarisierung oder kürzere Anoden und längere Kathoden zur Steigerung der chemischen Behandlung, analog eingesetzt werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Beizen von metallischen Bändern, insbesondere Edelstahlbändern, Bänder aus Titan, Aluminium oder Nickel, wobei der elektrische Strom indirekt, d.h. ohne elektrisch leitende Berührung zwischen Band und Elektroden, durch das Band geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Band vertikal geführt und die Elektrolytflüssigkeit zwischen das Band und die Elektroden eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Anoden und Kathoden in Abhängigkeit von der Banddimension veränderbar ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytaufgabemenge im Spalt, zwischen den Elektroden und dem Band, geregelt erfolgt
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur gezielt auf das zu beizende Band eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyttemperatur zwischen 20 und 85 °C, vorzugsweise unter 70 °C, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytkonzentration gezielt auf das zu beizende Band eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration im Elektrolyten zwischen 100 und 350 g/l, vorzugsweise etwa 150 g/l beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsdichte (Coulomb per Flächeneinheit) gezielt auf das zu beizende Band eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichten zwischen 20 A/dm<sup>2</sup> bis 250 A/dm<sup>2</sup>, beispielsweise etwa 130 A/dm<sup>2</sup> bei Bleianoden und etwa 180 A/dm<sup>2</sup> bei Iridiumanoden, betragen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Spalt zwischen den Elektroden und dem Band verändert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Bandwelligkeit ermittelt und die Elektroden vom Band entfernt werden, so daß eine Berührung, zwischen Band und Elektrode vermieden wird.
12. Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen von metallischen Bändern, insbesondere Edelstahlbändern, Bänder aus Titan, Aluminium oder Nickel, wobei der elektrische Strom indirekt, d.h. ohne elektrisch leitende Berührung zwischen Band und Elektroden, durch das Band geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Band vertikal verläuft und zwischen Elektroden und Band ein vertikaler Spalt vorgesehen ist, in den Elektrolytflüssigkeit eingebracht wird.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Anoden und Kathoden zueinander versetzt angeordnet sind.
14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenoberfläche, oder die Anoden zur Gänze, bevorzugt aus Blei, oder Bleilegierungen, oder Iridiumoxid oder aus Graphit hergestellt sind.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Regelungseinrichtung für die Elektrolytaufgabemenge vorgesehen ist.

5

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß pro Flüssigkeitskanal zwischen Band und Elektrode eine separate Regelungseinrichtung vorgesehen ist.

10

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Einstellung bzw. Regelung des Abstandes zwischen Anoden und Kathoden vorgesehen ist.

15

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Einstellung des Spaltes zwischen Band und Elektrode vorgesehen ist.

20

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Erkennung der Bandwelligkeit vorgesehen ist, die mit der Einstellungseinrichtung der Elektroden verbunden ist.

25

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstände der Elektroden vom Band zwischen 5 und 15 mm betragen.

30

35

40

45

50

55

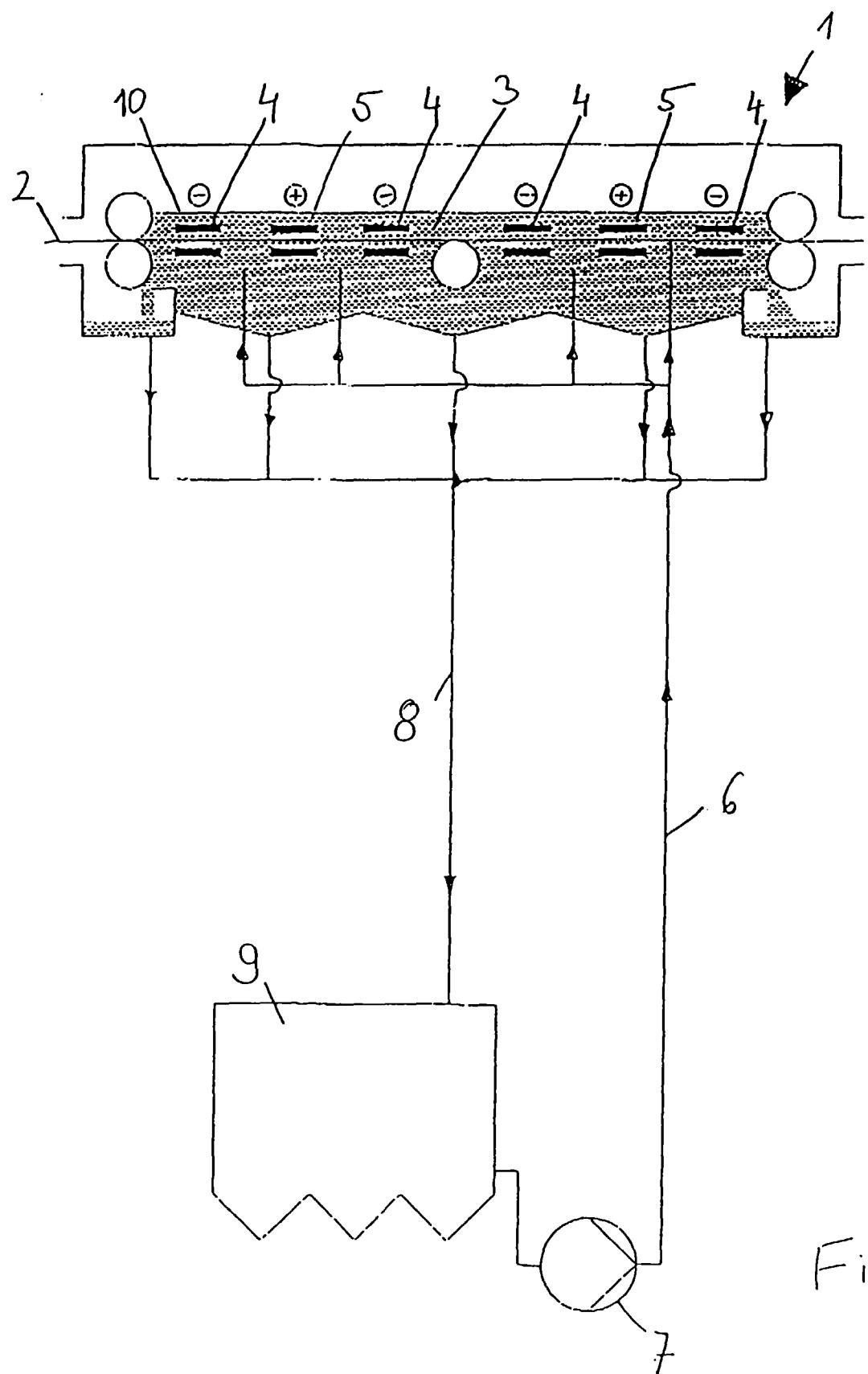


Fig.1

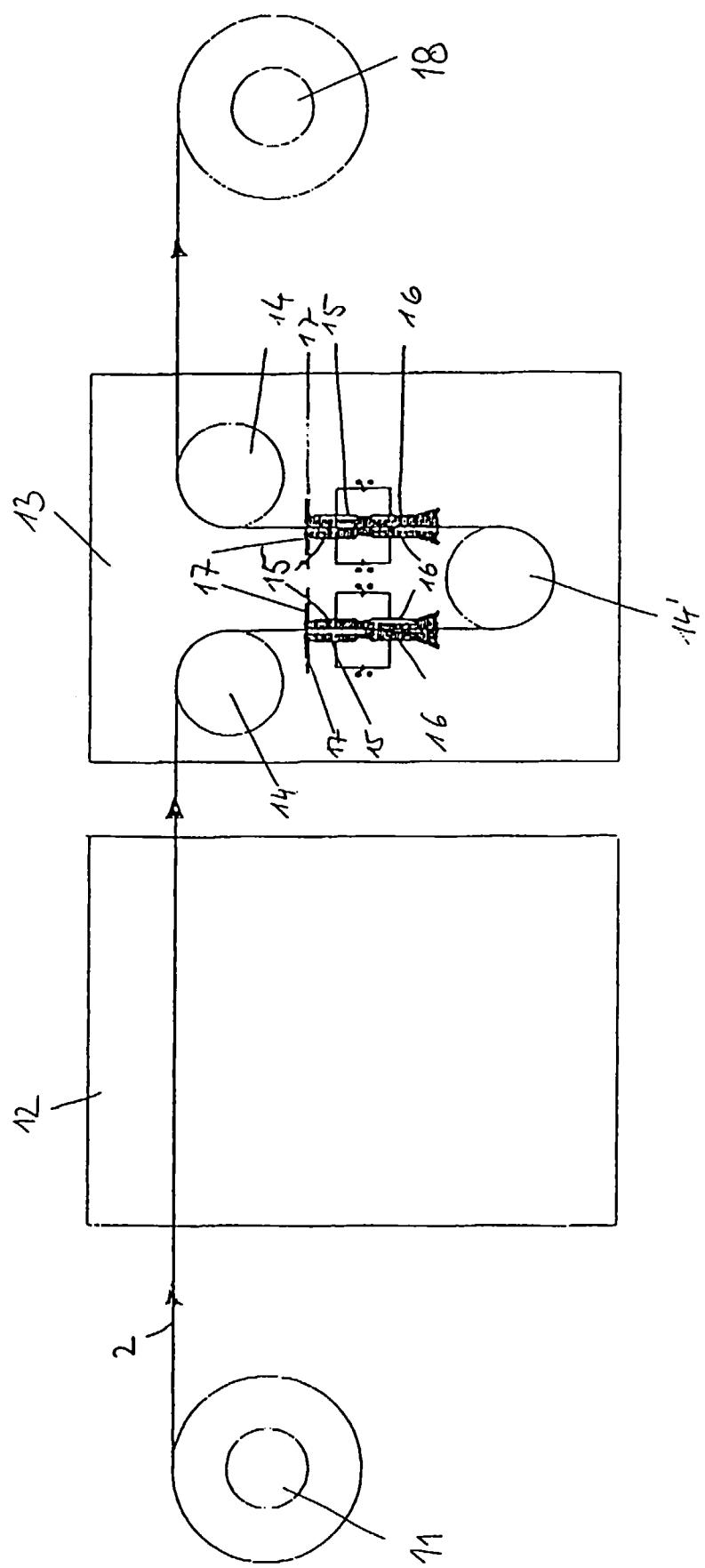


Fig. 2

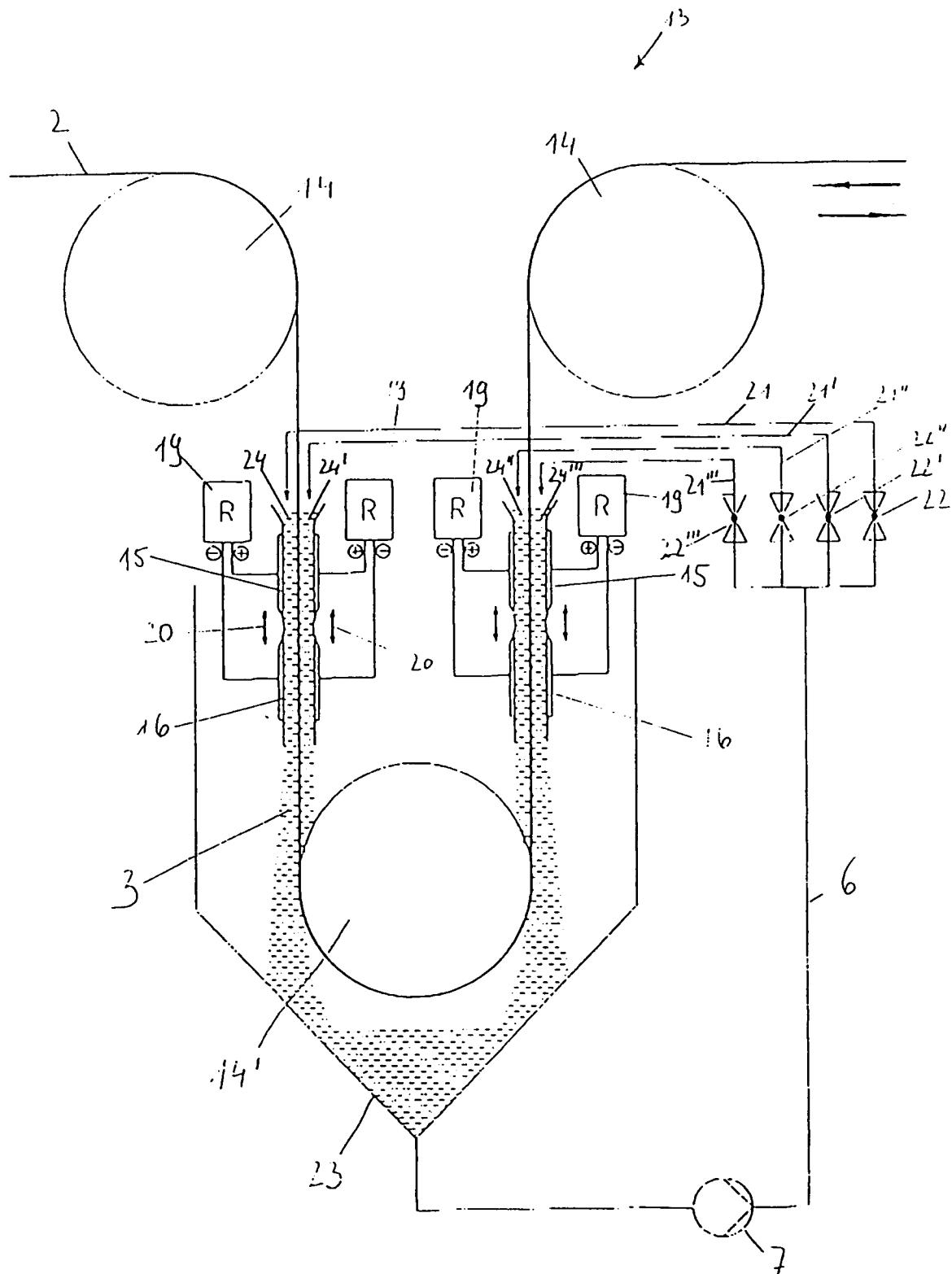


Fig. 3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 2 140 036 A (CENTRO SPERIMENTALE METALLURGICO SPA) * Seite 2, Zeile 25 – Zeile 109 * * Abbildungen 1,2 * ---	1, 3-9, 12, 15	C25F7/00 C25F1/04
X	EP 0 518 850 A (ANDRITZ) * Spalte 9, Zeile 30 – Zeile 34 * * Abbildung 2C * ---	1	
A	US 3 420 760 A (B.J. FREEDMAN) * Spalte 10, Zeile 69 – Zeile 74 * * Abbildung 4 * ---	1, 12, 13	
A	US 3 779 877 A (R.S. ALWITT) * Spalte 2, Zeile 65 – Spalte 3, Zeile 23 * * Abbildung 1 * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
C25C C25D C25F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29. Januar 1998	Groseiller, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			