



(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 413 707 B 2006-05-15

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 1218/2004 (51) Int. Cl.⁷: C25F 1/06
(22) Anmeldetag: 2004-07-19
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-09-15
(45) Ausgabetag: 2006-05-15

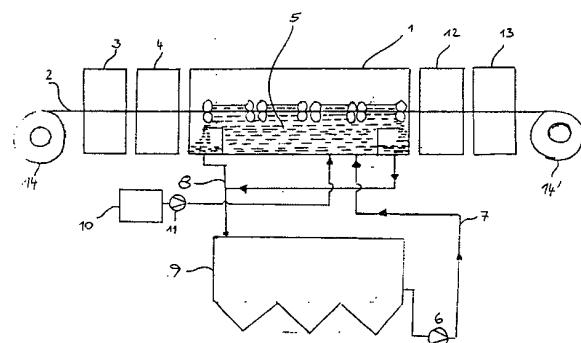
(56) Entgegenhaltungen:
WO 2004/005585A1
WO 2004/106241A1
WO 97/43363A1 DE 10324558A1
DE 19624436A1 EP 1468965A1

(73) Patentinhaber:
VOEST-ALPINE
INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH & CO
A-4031 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:
STEPAN ANDREAS DR.
WIEN (AT).
HORN JUANITO
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BEIZEN VON METALLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung (Fig. 3 und Fig. 4) zum Beizen von metallischen Bändern (2), insbesondere Edelstahl-, und/oder C-Stahlbänder (2) und ist dadurch gekennzeichnet, dass durch die direkte Aufgabe des elektrischen Stroms mittels eines Gleichrichters (19) an der Diamantelektrode (15) und/oder einer Blei93/Zinn7-Elektrode (15) einerseits OH -Radikale und in späterer Folge Sauerstoff generiert wird, die das effiziente Beizen von Metalloberflächen (2) ermöglichen. Die Neuheit dieses Verfahrens ist die Kombination des elektrochemischen und gleichzeitigen chemischen Auflösens der mit metalloxidischem Zunder behafteten Oberfläche des Stahlbandes (2).



AT 413 707 B 2006-05-15

DVR 0078018

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zum Beizen von metallischen Bändern, insbesondere Edelstahl-, und/oder C-Stahlbänder und ist dadurch gekennzeichnet, dass durch die direkte Aufgabe des elektrischen Stroms an einer Diamantelektrode und/oder einer Blei-Zinn Elektrode, beispielsweise einer Blei93/Zinn7 - Elektrode einerseits OH -Radikale und in späterer Folge Sauerstoff, generiert wird, die das effiziente Beizen von Metalloberflächen ermöglichen.

Zur Erzielung eines guten Reinheitsgrades kaltgewalzter rost- und säurebeständiger Bänder muss ihre Oberfläche im Gang der Weiterverarbeitung von anhaftenden Oxidschichten, dem Zunder der sich bei vorausgegangener Wärmebehandlung bildete, befreit werden. Die Zunderentfernung geschieht in der Vorfertigung noch mechanisch durch Wirbel- oder Sandstrahler. Verbleibender Restzunder wie der im weiteren Produktionsablauf aus dem Zwischen- und Fertigglühen resultierenden Glühzunder, wird durch einen chemischen Vorgang des Beizens während des Durchlaufens der zunderbedeckten Bänder durch mehrere Säurebäder abgelöst.

Als Beizmittel dient ein vorgewärmtes Säuregemisch (Mischsäure) aus mit Wasser verdünnter Salpetersäure und Flußsäure. Durch Temperatureinwirkung in den Beizbädern kommt es während des Beizvorganges immer wieder zu den sehr unangenehmen und auch umweltbelastenden Reaktionen des NO_3^- Anions zur NOX-Bildung.

Es ist das Beizen von kaltgewalzten Edelstahlbändern durch das sogenannte „Neutralelektrolyt“- Verfahren bekannt. 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 Verfahren ist, dass die Anoden und Kathoden vollständig vom Elektrolyt bedeckt und horizontal angeordnet ist, d.h. es handelt sich um horizontal geflutete Zellen.

Das Patent AT406385B beschreibt ein Verfahren zum elektrolytischen Beizen, wobei als Verfahrensvariante ein vertikal geführtes Band beschrieben wird. Hier handelt es sich um eine vertikale Anordnung der Elektroden. Hierbei wird die Spannung indirekt auf das Band geprägt. Die Elektrolytflüssigkeit (Na_2SO_4) wird in den Spalt zwischen den Anoden und das Band geleitet. Bei diesem elektrolytischen Verfahren ist es von Vorteil, dass es zu keiner NOX - Bildung kommt. Der Nachteil dieses Verfahren ergibt sich aus dem schmalen Einsatzgebiet. Dieses Verfahren mit dieser Vorrichtung wird ausschließlich beim Beizen von kaltgewalztem Edelstahl eingesetzt.

Es werden Methoden im Fachbuch „Beizen von Metallen“, Dr. Rafael Rituper (Eugen G. Leuze Verlag) beschrieben, die sich ausschließlich mit dem elektrolytischen Beizen von Metalloberflächen beschäftigen. Grundsätzlich wird immer wieder auf die Generierung von atomarem Sauerstoff direkt an der Anode hingewiesen, der das Beizen ermöglicht.

Patent DE3937438A1 beschreibt eine Möglichkeit metallische Oberflächen zu beizen, in Kombination von Fe^{3+} Salzen und/oder gas- bzw. flüssigförmigen Sauerstoffträgern, wie z.B.: H_2O_2 , Luft und zusätzlichem Sauerstoff der aus einer anodischen Oxidation gewonnen wird. Hierbei werden für die Elektrolyse zur Sauerstoffgenerierung 0,5 bis 1,0 A/dm² eingebracht.

Ferner ist aus der AT-PS 373922 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 Anoden und Band geleitet. Die Spannung wird direkt aufs Band geprägt und die Kathoden sind als Stromrollen ausgeführt.

Außerdem ist aus dem Patent US4363709 das Beizen von Edelstahlband mit höherer Stromdichte bekannt. Erwähnt werden Stromdichten von 40 bis 60 A/dm² ohne jedoch auf die Apparatur einzugehen mit welcher diese in einer großtechnischen Anlage, in einem vernünftigen Bereich (< 40 Volt) verwirklicht werden können.

Die Patentschrift GB2140036 beschreibt weiters eine Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen

mit vertikaler Bandführung, indirekter Stromzuführung und durch die Schwerkraft erzwungener Elektrolytströmung im Spalt zwischen Band und Elektroden. Hier muss der Strom im Band lange Strecken zurücklegen, wobei die Gefahr besteht, dass er an einer der Umlenkrollen abgeleitet wird und in weiterer Folge nicht mehr für den Beizprozess zur Verfügung steht.

5

Weitere Recherchen zu diesem Thema sind im Anhang zu ersehen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zum elektrolytischen Beizen von Edelstahlbändern, und/oder C-Stahlbändern wobei der elektrische Gleichstrom direkt auf eine elektrisch leitende Berührung zwischen Band und Elektrode (Kathode und/oder Anode) geprägt wird, dabei wird das Band in einem spitzen Winkel von 30 bis 45° abwärts bis zur Umlenkrolle und steilem Winkel von 30 bis 45° aufwärts geführt, d.h. die Anode und Kathode sind schräg in einem Winkel von 30 bis 45° angeordnet und die Elektrolytflüssigkeit (Beizlösung) wird zwischen dem Band und den Elektroden eingebracht. Durch den Einsatz von synthetisch hergestellten Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden können bei der Elektrolyse der Beizlösung, anstelle von Sauerstoff hier die extrem effektiven OH-Radikale gebildet werden. Diese oxidieren alle gelösten Inhaltsstoffe innerhalb der Beizlösung. Es wird durch die direkte Aufgabe des elektrischen Stroms an der Anode einerseits Sauerstoff in statu nascendi, generiert und gleichzeitig durch den Einsatz der Diamantelektrode und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode als Kathode, OH-Radikale gebildet die das Beizen von Metalloberflächen ermöglichen.

Die Erzeugung des Sauerstoffes an der Anode (Stahlband oder Stahlplatte) und die Bildung von OH-Radikalen an der Kathode ersetzen somit die HNO_3 , wobei die Beizlösung die Metallkomplexe bilden und somit die Oberfläche des Edelstahls und/oder C-Stahl vom Zunder befreien. Die Beizlösung (Mineralsäuren wie HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, Mischsäure oder Na_2SO_4) dient hier als Transportmedium des elektrischen Gleichstromes, und gleichzeitig als Beizlösung zur chemischen Entzunderung der Stahloberfläche. Durch die direkte Stromaufgabe auf der Anode, kann das metallische Band sein, wird Sauerstoff in statu nascendi, durch die anodische Oxidation generiert. Die Kathode besteht aus einer synthetisch hergestellten Diamantelektrode und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode, der auf ein entsprechendes Trägermaterial appliziert und durch Dotierung von geeigneten Elementen leitfähig gemacht wird. Die besondere Eigenschaft der Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden ist die Form der Wasserzerersetzung. Während bei der Elektrolyse üblicherweise Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird, liefert die Diamantelektrode und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode einen Arbeitsbereich, in dem anstelle von Sauerstoff entweder Ozon oder hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolysefläche in einem schrägen Winkel von 30 bis 45° (Fig. 3) stattfindet, diese Konfiguration erlaubt das Anheben der Elektroden 15 (Fig. 3) und auch das Anheben der Umlenkrolle 14' (Fig. 3), somit wird das Einbringen eines Stahlbandes wesentlich erleichtert. Weiters ergibt sich eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung, durch die in Laufrichtung des Bandes angeordnete Abstandshalter, die es erlauben das Band so knapp als möglich an die Elektroden anzubringen ohne dabei eine Berührung des Bandes zur Elektrode zu ermöglichen. Somit ist gewährleistet, dass das Band mit der Elektrode keinen elektrischen Kurzschluss bildet.

Eine der herausragenden Ergebnisse dieser Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Beizzeiten gegenüber dem herkömmlichen chemischen Entzundern, und auch gegenüber dem elektrolytischen Beizen, deutlich verkürzt werden. Die Begründung dafür ist die Bildung von hocheffizientem OH Radikal, Sauerstoff in statu nascendi und gleichzeitigem chemischen Abtragen bzw. Auflösen des Oxids an der Metalloberfläche.

Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Diamantelektrode und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode eine hohe Stabilität gegenüber aggressiven Beizlösungen aufweist.

Eine vorteilhafte Weiterbildung dieser Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gleichstrom alternierend auf das zu beizende Band und der Elektrode geprägt wird, das bedeutet das die Elektroden immer abwechselnd kathodisch dann anodisch und wieder kathodisch mit Gleichstrom beaufschlagt werden können.

5 Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gleichstrom vorzugsweise direkt pulsierend auf das zu beizende Band und der Diamantelektrode und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode geprägt wird.

10 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Gleichstrom auch kontinuierlich aufgegeben werden kann.

15 Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt Mineralsäuren, Mischsäure und/oder alkalische Elektrolyte, wie Na_2SO_4 verwendet werden können.

20 Eine vorteilhafte Weiterbildung dieser Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verwendung von Mischsäure nur minimale bis gar keine NOX - Entwicklung stattfindet, da der generierte Sauerstoff, bzw. OH-Radikale die Produktion von NOX sofort wieder zu HNO_3 oxidieren lässt.

25 Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass durch diese Anwendung des Gleichstromes, die HNO_3 ersetzt und somit keine Maßnahmen zur Reduktion des unweigerlich entstehenden NOX gesetzt werden muss. Der Einsatz von Harnstoff, bzw. Wasserstoffperoxid fällt weg.

30 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Spannung variabel eingestellt werden kann und somit die metallische Oberfläche des Bandes, bei Bedarf auch poliert wird.

35 Eine günstige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytaufgabemenge (Beizlösungsmenge) im Spalt, zwischen dem Diamantelektrodenpaar und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrodenpaar und dem Band geregelt erfolgt. Dadurch kann das Band hydraulisch oder mechanisch genau in der Mitte zwischen den Elektrodenpaar positioniert werden. So kann der Abstand zwischen den Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode und dem Band auf ein Minimum reduziert werden.

40 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Spalt zwischen den Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrode verändert werden kann. So kann das Band einfach an die Bandwelligkeit angepasst werden.

45 Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Bandwelligkeit ermittelt und die Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden vom Band entfernt werden, sodass eine Berührung zwischen Band und Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden vermieden werden, die zwangsläufig zu Kurzschlüssen führen würden.

50 Sie ist auch dadurch gekennzeichnet, dass eine Einrichtung zur Einstellung bzw. Regelung des Abstandes zwischen Band und Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden vorgesehen ist. Der verstellbare Abstand zwischen Band und Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden ermöglicht eine Anpassung des Stromflusses und in weiterer Folge eine Senkung der Stromkosten. Die Zelle ist durch die schräge Anordnung platzsparend angeordnet. Der Platzbedarf beträgt wesentlich weniger gegenüber den herkömmlichen chemischen Beizanlagen. Weiters ergibt sich eine sehr gute Bandführung dadurch, dass das Band keinen Durchhang aufweist.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die schräge Beizzelle sowohl in Schubbeizen, als auch in so genannten Kontibeizen eingesetzt werden kann, da das Einbringen des Bandes durch das Aufklappen der Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden und gleichzeitigen Anheben der Umlenkrolle wesentlich vereinfacht wird.

Eine vorteilhafte Variante der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Regeleinrichtung für die Aufgabemenge der Elektrolytflüssigkeit (Beizlösung) vorgesehen ist, wobei pro Flüssigkeitseinlauf zwischen Band und Diamantelektroden und/oder Blei93/Zinn7 - Elektroden

eine eigene Regeleinrichtung vorgesehen ist, dadurch kann die Strömung an der Bandbreite angepasst und auch für Bändern unterschiedlicher Breite optimal eingesetzt werden. Durch die sich ergebende hydraulische oder mechanische Führung des Bandes, kann die Position des Bandes gezielt zwischen dem Diamantelektrodenpaare und/oder Blei93/Zinn7 - Elektrodenpaare eingestellt werden.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Altbeize, das heißt die verbrauchte Beizlösung keine Nitrate enthält und kann dadurch wesentlich kostengünstiger und leichter regeneriert werden. Die energetischen Aufwendungen bei der Hydrolyse der Altlösungen fallen wesentlich geringer aus als bei herkömmlichen Techniken.

Eine günstige Weiterbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Dosier-, Überwachungs- und Tankeinheiten bzw. Pumpen für HNO_3 und Harnstoff wegfallen, dadurch große Kostenersparnis.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass eine genaue Einhaltung der Konzentration des Beizbades möglich ist, dadurch Steigerung der Qualität der Oberfläche des Stahlbandes.

Eine vorteilhafte Variante der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass durch die Regelung des Stromflusses die Oberfläche des Bandes schnell, effizient und der Art der Qualität entsprechend gebeizt werden kann, ohne dabei die Umwelt durch schädliche Gase, wie NOX oder Nitratsalze in der Altbeize zu belasten.

Die Neuheit an diesem Verfahren ist die Kombination der anodischen Oxidation und somit OH - Radikal- und Sauerstoffbildung und dem gleichzeitigen elektrochemischen Auflösung des Zunders an der metallischen Oberfläche eines Stahlbandes. Weiters die neuartige Vorrichtung (Fig. 3 und Fig. 4) zur Behandlung des Bandes die nun anhand der Zeichnungen beispielhaft erläutert wird, wobei Fig. 1 das Schema einer herkömmlichen Beizanlage mit chemischem Abtrag durch die Mischsäure zeigt. Fig. 2 zeigt eine Anlage nach dem „Neutralelektrolyt“ Verfahren, Fig. 3 eine Beizzelle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, Fig. 4 eine Anlage nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Fig. 1 zeigt ein Beizbecken 1 nach dem Stand der Technik. Das Metallband 2 wird über die Abhaspel 14 durch die Entfettungsbecken 3 geführt, anschließend mit deionisiertem Wasser in der Spüle 4 gereinigt um danach im Beizbecken 1 mit der Mischsäure 3 (HF/HNO_3) den chemischen Abtrag des Zunders zu beginnen. Die Mischsäure 5 wird von einer Pumpe 6 über eine Leitung 7 in das Beizbecken 1 geleitet und über eine Leitung 8 beispielsweise in einen Zwischenbehälter 9 abgeleitet, wo die Mischsäure 5 wieder rezirkuliert wird. Die Zudosierung einer Harnstofflösung 10 erfolgt über eine Pumpe 11 direkt in das Beizbad 1 und wird aus umweltbewusstem Grund gemacht, somit wird der NOX Anteil reduziert. Das Band 2 wird nach der Beizsektion 1 mit deionisiertem Wasser in der Spüle 12 von anhaftender Mischsäure gereinigt, danach mittels Gebläse im Trockner 13 vom Wasser befreit und an der Aufhaspel 14' aufgerollt.

Fig. 2 zeigt einen Beizbehälter 1 nach dem Stand der Technik. Das Metallband 2 wird durch den Elektrolyt 3 beispielsweise Na_2SO_4 , zwischen den Kathoden 4 und Anoden 5 hindurchge-

führt. Der Abstand der Elektroden und Band beträgt üblicherweise ca. 70 bis 150 mm, wobei das Band 2 einen gewissen Durchhang aufweist, der durch Stützrollen, z.B. in Anlagenmitte, verringert werden kann. Der Elektrolyt 3 wird von einer Leitung 8 beispielsweise in einem Zwischenbehälter 9 abgeleitet, und von einer Pumpe 7 über die Leitung 6 ins Beizbecken 1 zurückgeführt von wo der Elektrolyt 3 rezirkuliert wird.

Fig. 3 zeigt eine Beizzelle nach der Erfindung. Das metallische Band 2 z.B. Edelstahl- und/oder C-Stahlband, wird in den Spalt zwischen den Elektrodenpaar 15 geführt. Jeweils sind ein Elektrodenpaar 15 und eine Stromrolle 14 mit dem Gleichrichter 19 verbunden. Die Elektroden 15 können in die Richtung 20, und die Umlenkrolle 14' in die Richtung 20' bewegt werden, sodass der Abstand zwischen Band 2 und Elektrodenpaar 15 einstellbar ist. Dies ermöglicht eine optimale Stromnutzung. Die Elektrolyt- 3, bzw. Bezlösungsaufgabe 3 erfolgt 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 Band 2 und Elektrodenpaar 15 einspeisen. Die Elektrolyt-, bzw. Bezlösungsaufgabe 3 kann nun durch die Regelventile 22, 22', 22", 22"" an die erforderlichen Bedingungen angepasst werden. Nach Durchgang zwischen Band 2 und Elektrodenpaar 15 wird der Elektrolyt 3 im unteren Teil 23 der elektrolytischen Beizzelle 13 gesammelt und der Pumpe 7 zugeführt. Die Abstandshalter 25, 25', 25", 25"" sind in Laufrichtung des Bandes angeordnet.

Fig. 4 zeigt eine Anlage mit einer Abhaspel 11 und einer Aufhaspel 18, die es ermöglichen das Band 2 mit einer entsprechenden Geschwindigkeit durch die Behandlung hindurchzuziehen. Die Behandlung besteht aus einer chemischen und/oder elektrolytischen Entfettung 12, um das geölte Band reinigen zu können, und einer elektrolytischen Beizzelle 13. Die Beizzelle 13 ist verbunden mit 4 Gleichrichtern. Die Anordnung der Elektrodenpaare 15 wurde so gewählt, dass jeweils nur ein Elektrodenpaar 15 mit einer Stromrolle 14 und mit einem Gleichrichter verbunden ist. Durch die Gleichrichtereinstellung können variable elektrische Spannungen, pulsierend, alternierend und/oder kontinuierlich auf die Elektroden 15 geprägt werden, die bei Bedarf die Oberfläche des metallischen Bandes 2 polieren. Das Band 2 wird über die Stromrollen 14, 14' umgelenkt.

Anhang:

35	Electrolytic pickling device for steel pipe	JP63270500
	Electrolytic pickling device for steel pipe	JP2205700
	Electrolytic pickling and polishing method	JP4301099
	Electrolytic pickling method for stainless steel strip	JP55122900
	Electrolytic pickling device for band stainless steel strip	JP1168900
	An electrolytic method of cleaning iron or steel	GB129489
40	Electrolytic pickling apparatus	2,759,888
	Electrolytic pickling apparatus	GB745869
	Electrolytic pickling device for stainless steel and method for annealing and pickling stainless steel strip	JP9316699
	Elektrolytisches Oberflächenbehandlungsverfahren und	
45	Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens	EP0695818A1
	Electrolytic pickling method for stainless steel strip	JP9087900
	Verfahren zur Reinigung der Oberfläche von Gegenständen aus Eisen oder Stahl auf elektrolytischem Wege	Nr.323066 Klasse 48a
	Electrolytic pickling method of stainless	KR2003053577
50	Diamantelektrode und Verfahren zu ihrer Herstellung	WO2004005585

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Beizen von metallischen Bändern, insbesondere Edelstahl-, und/oder C-Stahlbänder (2) und ist *dadurch gekennzeichnet*, dass durch die direkte Aufgabe des elektrischen Stroms (19) an einer Diamantelektrode (15) und/oder einer Blei-Zinn Elektrode (15), beispielsweise einer Blei93/Zinn7 - Elektrode (15) OH -Radikale gebildet werden, die das Beizen von den zu behandelten Metallocberflächen (2) ermöglichen.
2. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2 *dadurch gekennzeichnet*, dass die Stromaufgabe (19) direkt auf das Band (2) über Stromrollen (14, 14') bzw. Strombürsten und auf ein Elektrodenpaar (15) geprägt wird, wobei an der Anode atomarer Sauerstoff durch die anodische Oxidation und gleichzeitig über die Diamantelektrode (15) und/oder Blei/Zinn - Elektrode (15), beispielsweise Blei93/Zinn7 - Elektrode (15) OH -Radikale generiert werden und somit die HNO_3 ersetzen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass eine pulsierende und/oder kontinuierliche Stromaufgabe (19) direkt auf die Elektroden erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gleichstrom (19) alternierend (Reverse pulse plating) auf das zu beizende Band (2) und der Elektrode (15) geprägt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass für das chemische Abtragen und/oder Auflösen des Zunders, an der Oberfläche des metallischen Bandes (2) ein Gemisch aus Mineralsäuren und Wasser (3) in der Konzentration von 10 g/l bis 250 g/l Mineralsäure verwendet wird, wobei die Konzentration der Mineralsäuren zwischen 50 und 200 g/l, vorzugsweise 150 g/l beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Elektrolytlösigkeit (3) ein Gemisch aus Wasser und Na_2SO_4 (Natriumsulfat) und die Elektrolytzusammensetzung gezielt auf das zu beizende Band eingestellt wird, wobei die Konzentration der Na_2SO_4 zwischen 100 und 350 g/l, vorzugsweise 150 g/l Na_2SO_4 beträgt und diese Elektrolytlösung (3) OH -Radikale bildet, die das Beizen der Oberfläche des Bandes (2) ermöglicht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Elektrolytlösigkeit (3) Mischsäure (HF/HNO_3) und die Mischsäurezusammensetzung gezielt auf das zu beizende Band (2) eingestellt wird und somit das Beizen durch elektrochemischen Abtrag der metallischen Oberfläche ermöglicht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Elektrolytlösigkeit (3) Mischsäure verwendet wird, wobei die Konzentration und Zusammensetzung der Mischsäure (3) die üblicherweise bei der chemischen Beize zum Einsatz kommt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Stromdichten (Ampere pro Flächeneinheit) (19) gezielt auf das zu beizende Band (2) eingestellt wird, wobei Stromdichten an den Elektroden (15) zwischen 0,5 und 150 A/dm² beträgt.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Beizzelle (Fig. 3) schräg in einem Winkel von 30 bis 45° abwärts und 30 bis 45° aufwärts angeordnet ist, sodass das Band (2) einfach und effizient in die Beizzelle eingebracht werden kann.
11. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 10 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Elektroden (15) und die Umlenkrolle (20) während des Einbringens des Bandes hydrau-

lisch und/oder mechanisch weg gehoben wird, somit ist diese Variante für Schub- und Kontibezien geeignet.

- 5 12. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 11 ist *dadurch gekennzeichnet* ist, dass das Band (2) schräg geführt wird, die Anode (15) und Kathode (15) sind schräg angeordnet, und die Elektrolytflüssigkeit (3) zwischen dem Band (2) und den Elektroden (15) eingebracht wird.
- 10 13. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche bis 12 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass der Spalt (24, 24', 24", 24'') zwischen den Elektroden (15) verändert werden kann, so kann das Band (2) einfach an die Bandwelligkeit angepasst werden.
- 15 14. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 13 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass eine Regeleinrichtung (22, 22', 22", 22'') für die Aufgabemenge (21, 21', 21", 21'') der Beizflüssigkeit (3) vorgesehen ist.
- 20 15. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 14 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass zwischen Band (2) und Elektrode (15), durch Abstandhalter (25, 25', 25", 25'') in Bandlaufrichtung auf den fixierten schräg eingebauten Elektroden (15) montiert ist.
- 25 16. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 15 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass die Elektrolytaufgabemenge (21, 21', 21", 21'') im Spalt (24, 24', 24", 24''), zwischen den Elektroden (15) und dem Band (2) geregelt (22, 22', 22", 22'') erfolgt.
17. Vorrichtung (Fig. 3) nach einem der Ansprüche 16 ist *dadurch gekennzeichnet*, dass der Stromfluss (19) auf die Elektroden (15) geregelt erfolgt.

Hiezu 4 Blatt Zeichnungen

30

35

40

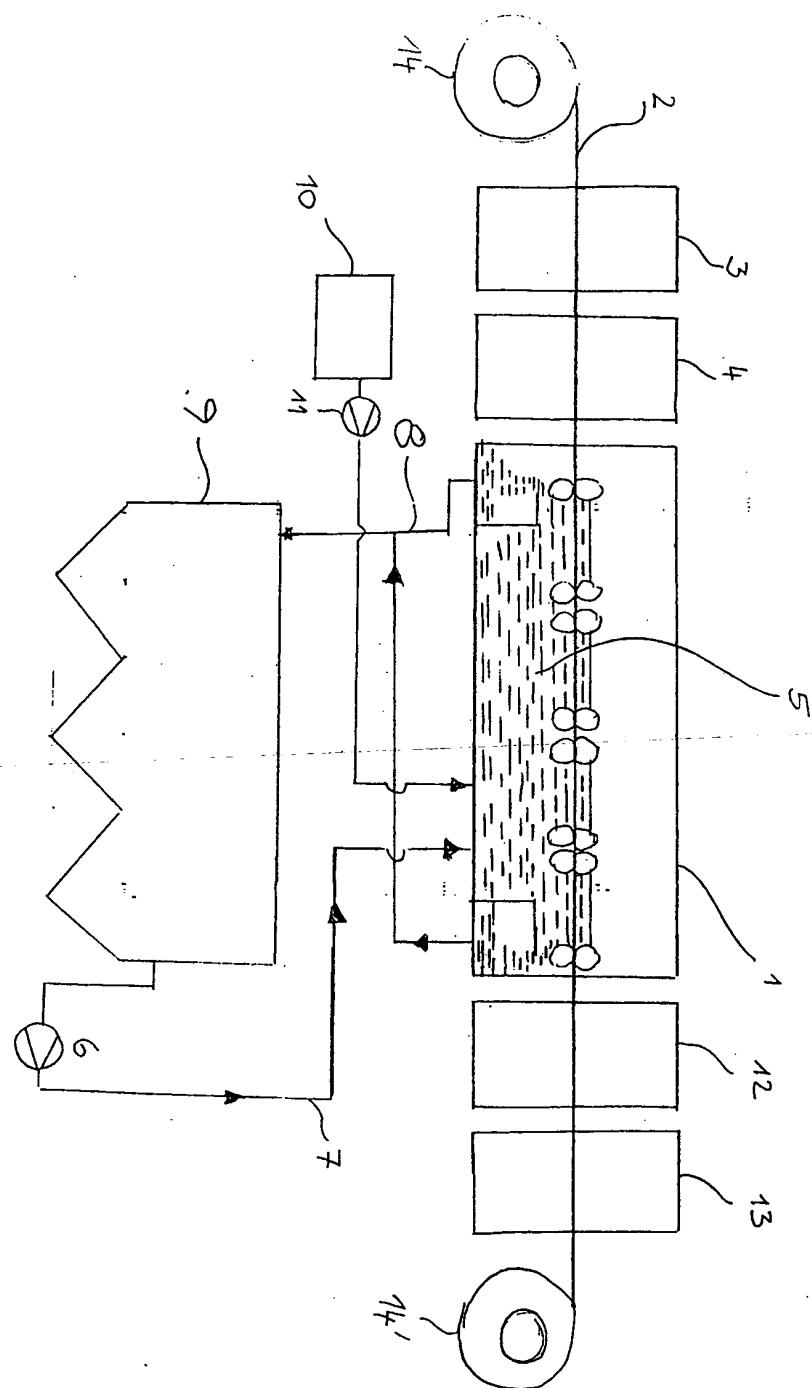
45

50

55



三



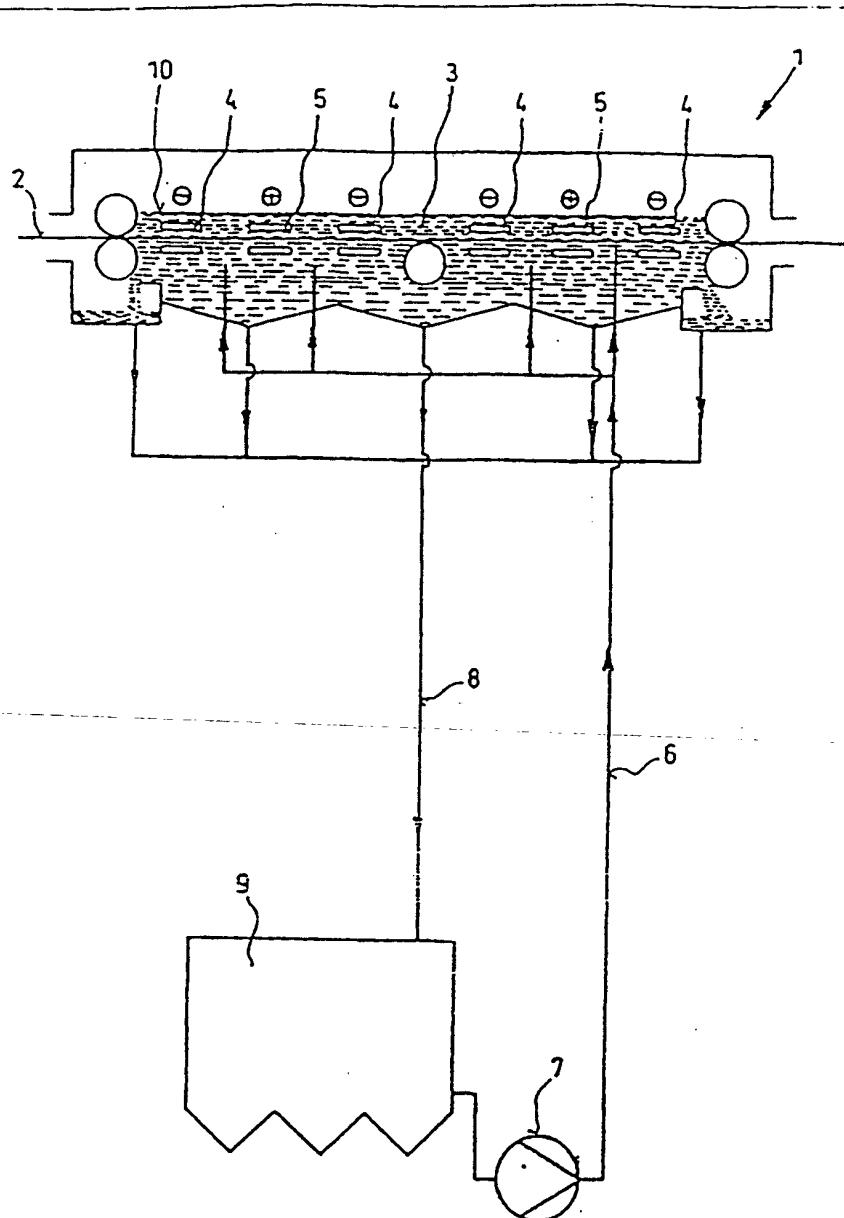


Fig.2

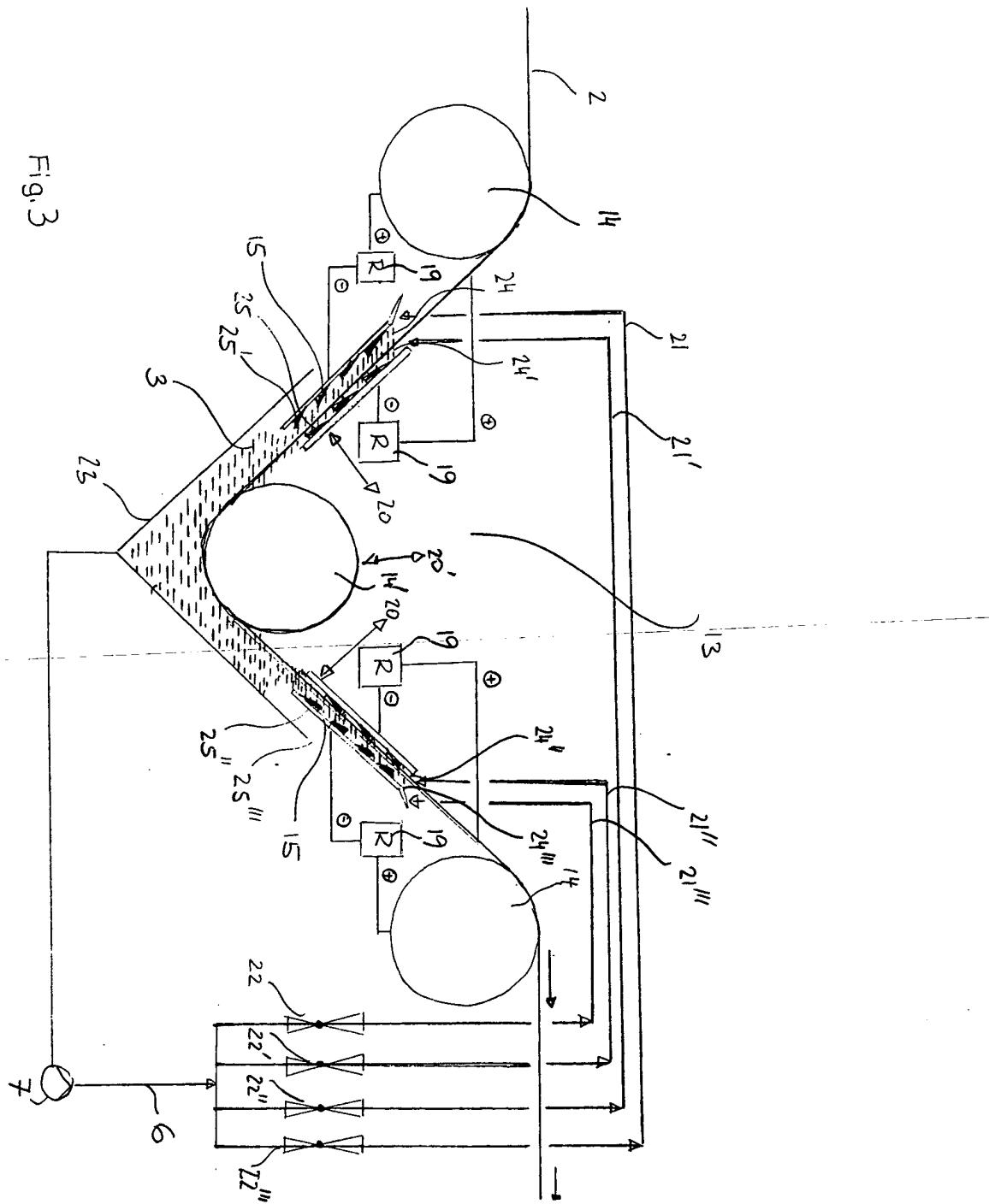




Fig. 4

