

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 685 574 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95106891.5**

51 Int. Cl.⁶: **C25B 11/00**

22 Anmeldetag: **06.05.95**

30 Priorität: **01.06.94 DE 4419276**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.95 Patentblatt 95/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR IT

71 Anmelder: **Heraeus Elektrochemie GmbH**
Heraeusstrasse 12 - 14
D-63450 Hanau (DE)

72 Erfinder: **Dehm, Gerhard**
Schillerstrasse 21
D-63579 Freigericht (DE)

74 Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
D-63450 Hanau (DE)

54 **Verfahren zur Vorbereitung des Beschichtungsprozesses von aktivierbaren oder reaktivierbaren Elektroden für elektrolytische Zwecke.**

57 Zur Vorbereitung von Beschichtungsprozessen aktivierbarer oder reaktivierbarer Elektroden für elektrolytische Zwecke, insbesondere Elektroden auf Titan- bzw. Nickelbasis, werden auf der zu beschichtenden Oberfläche Fremdstoffe oder anhaftende Teile einer früheren Beschichtung oder einer Vorbehandlung durch einen Hochdruck-Wasserstrahl mit einem Druck im Bereich von 2000 bis 4000 bar entfernt; gleichzeitig wird eine erneute Aufrauung der zu beschichtenden Oberfläche erzielt.

EP 0 685 574 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung der Beschichtungsprozesse von aktivierbaren oder reaktivierbaren Elektroden für elektrolytische Zwecke, insbesondere dimensionsstabile Elektroden auf Ventilmetallobasis, wobei auf der zu beschichtenden Elektrodenoberfläche Fremdstoffe oder anhaftende Teile einer Beschichtung durch Abrasion mittels eines auf die Oberfläche treffenden Strahls eines Fluids entfernt werden.

Aus der EP-PS 063 540 sind Verfahren zur Aktivierung und Reaktivierung von Elektroden bekannt, wozu unter anderem Beizen, Sandstrahlen und mechanische Aufräuhung der Oberfläche gehören.

Diese Vorbehandlungen dienen:

- a) zur Reinigung und
- b) zur Beschaffung einer geeigneten Oberfläche bezüglich der Haftung der Beschichtung.

Weiterhin ist aus DE 40 32 862 A1 ein Verfahren zur Vorbehandlung metallischer Oberflächen für thermische Spritzbeschichtungen bekannt, bei dem auf eine Bauteiloberfläche ein ständiger Wassertropfen-Strahl mit einem Druck von 2500 bis 3500 bar als gesteuerte Erosion auftritt; zur Verstärkung des erosiven Effektes können dem Wasser feste Partikel als Zusätze beigemischt werden.

Die bekannten Verfahren bringen folgende ökonomische, ökologische oder technische Probleme mit sich:

Durch Aufhärten der Oberfläche beim Sandstrahlen kann es zu einem erheblichen Verzug der Anodenstruktur mit entsprechendem Verlust der geometrischen Grundstruktur der Elektrode, wie z.B. ihrer Ebenheit oder hohlzylindrisch gebogener Oberflächen kommen, die anschließend mit mechanischem oder thermischem Richten wieder eingebracht werden muß.

Beizen oder Strahlen kann zu einem erheblichen Abtrag des Substrates führen. Es fallen normalerweise große Mengen von belasteter Altsäure oder Strahlmittel an. Die Rückgewinnung von Edelmetall aus diesen Altsäurelösungen ist normalerweise nicht wirtschaftlich. Die Aufräuhung der Oberfläche beim mechanischen Bürsten bringt die Gefahr von Einschließungen des Bürstenmaterials in die Oberfläche mit sich, die anschließend während des Betriebes die Qualität der Anoden stark beeinflussen kann. Die durch Bürsten erreichte Oberflächentopographie eignet sich nur bedingt für eine nachfolgende Beschichtung.

Eine strömungstechnisch ideale Anordnung von Strömungsbahnen ist praktisch mittels Sandstrahlen nicht zu erzeugen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, eine vergrößerte Oberfläche zu schaffen, eventuell fest haftende lokale Verunreinigungen, bzw. Restbeschichtungen sowie Passivschichten zu entfernen und gegebenenfalls die Oberfläche für den Beschich-

tungsprozeß aufzuräumen. Dabei soll das Elektrodensubstrat sowie im Inneren des Substrats eingebrachte schon vorhandene Mikro-Strukturen oder Rauigkeiten im ungünstigsten Fall erhalten bleiben.

Nachfolgend wird auf Basis des abgetragenen Gemisches aus Edelmetall und Verunreinigungen ein Recycling der abgetragenen Edelmetall möglich.

Die Erfindung wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Ein wesentlicher Vorteil ist darin zu sehen, daß durch minimale Veränderungen im Druck und Düsensystem, die Möglichkeit besteht, bereits beschichtete Anoden zu schneiden ohne Wärmeeintrag, der zu einer Deaktivierung und Verschlechterung der Qualität der Elektrode im Randbereich führen könnte.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 7 angegeben.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von vier Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Als erstes Beispiel dient eine Elektrode für Elektrolysezellen, insbesondere für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen, die mit einer Vielzahl von aktivierten Elektrodenteilen aus Flachprofilen versehen ist, wie sie beispielsweise aus der DE-PS 29 49 495 oder US-PS 43 64 811 bekannt ist; der zur Vorbehandlung ausgewählte Bereich der Elektrodenteile wird mittels einer Positioniervorrichtung so zu der ebenfalls in einer Positioniervorrichtung befindlichen Düse eines Hochdruck-Wasserstrahlgerätes ausgerichtet, daß der mit einem Druck im Bereich von 1000 bis 4000 bar auftreffende Wasserstrahl die Fläche der zu behandelnden aktivierbaren Elektrodenteile mäanderförmig bzw. zickzackförmig überstreicht; eine solche Positionierung von Hochdruck-Wasserstrahl-Düsen ist in der eingangs erwähnten DE-OS 40 32 862 beschrieben; der Austritt des Hochdruck-Wasserstrahls ist im Winkel der Gemoetrie des Werkstückes angepaßt, meist jedoch lotrecht zur Oberfläche der zu behandelnden Elektrodenteile, wobei übliches aus dem Wasserleitungsnetz zur Verfügung gestelltes Wasser im Raumtemperaturbereich ausreichend ist. Der Hochdruck-Wasserstrahl wird dabei solange über die zu behandelnde Fläche der zu aktivierenden Elektrodenelemente geführt, bis die Beseitigung der vorherigen Beschichtung bzw. die gewünschte Oberflächenrauigkeit im Bereich der zu beschichtenden Elektrodenteile erreicht ist.

Weitere Ausführungsbeispiele sind anhand der Figuren 1 bis 3 näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch die Behandlung anhand eines Ausschnitts eines konkav hohlzylindrisch gebogenen Anodensegments für die Stahlbandverzinkung mittels zickzack- bzw. mä-

anderförmig geführten Hochdruck-Wasserstrahls.

In Figur 2 ist die Behandlung anhand eines Ausschnitts einer konkav gebogenen Anode für die Stahlbandverzinkung schematisch dargestellt, wobei der Hochdruck-Wasserstrahl in tangentialer Richtung entlang der inneren hohlzylindrischen Fläche geführt wird.

Figur 3 zeigt schematisch im Ausschnitt die Oberflächenstruktur einer ebenen Elektrode nach ihrer Behandlung mittels Hochdruck-Wasserstrahl.

Gemäß Figur 1 werden die ausschnittsweise dargestellten radial-, bzw. hohlzylindrisch gebogenen Elektroden 1 ihrer konkav ausgebildeten Oberfläche 2 mittels eines Hochdruck-Wasserstrahls 3 behandelt, welcher aus der Düse 4 einer hier nicht näher dargestellten Hochdruck-Vorrichtung austritt; die Düse 4 wird rotatorisch längs der mit Ziffer 5 bezeichneten Vorschubrichtung mäanderförmig, bzw. zickzackförmig bewegt, wobei der Winkel zwischen dem austretenden Hochdruck-Wasserstrahl und dem behandelten Flächenelement der Elektrode 1 im Bereich von 10 bis 90° C liegt; vorzugsweise trifft der Hochdruck-Wasserstrahl 3 lotrecht auf das jeweilige Flächenelement der Elektrode 1; der Druck des Hochdruck-Fluidstrahls beträgt 2000 bis 3500 bar. Der rotatorisch bewegte Düsenkopf kann bis zu 8 Einzeldüsen aufnehmen bei einer Drehzahl von 10 bis 4000 min⁻¹. Der Abstand Düse zu Werkstück beträgt 5 bis 100 mm, vorzugsweise 12 mm, Versatz 1 mm.

Durch den auftreffenden Hochdruck-Wasserstrahl 3 bilden sich strömungstechnisch günstige elektrodenseitig sichtbare Rillenschattierungen, unterschiedlicher Winkel ab, die mit Bezugsziffer 6 bezeichnet sind.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel gemäß Figur 2 wird der Hochdruck-Wasserstrahl als Flachstrahl 3 mittels einer Flachstrahldüse 8 radial zur Oberfläche 2 der Elektrode 1 geführt. Analog entstehen strömungstechnisch günstige elektrodenseitig sichtbare Rillenschattierungen 7, die sich in tangentialer Richtung entlang der konkaven Oberfläche der Elektrode 1 erstrecken. Der Druck liegt bei 2000 bis 3500 bar, Abstand Düse-Anodenoberfläche bei 12 mm, der Versatz bei 1 mm.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel gemäß Figur 3 ist ausschnittsweise die Geometrie einer ebenen Elektrodenstruktur dargestellt. Analog zur Vorschubrichtung 5 entstehen durch Versatz des Düsenstrahls sich überlappende Bahnen 9, die unterteilt sind in mikroskopisch kleine sich überlappende Querrillen 10; als besonders vorteilhaft erweist sich die erzielte Oberflächenvergrößerung. Die durch die Variation von Druck, Abstand, Düse und Vorschub entstehende mehr oder gering zerklüftete, in jedem Fall aber einschlußfreie und saubere

Oberflächentopografie eignet sich als Vorbehandlungsstufe zum Walzplattieren von Platin-Folien auf Titan-Substrat für Anoden eingesetzt zur Peroxodisulfatherstellung sowie auch als Vorbehandlungsstufe für eine metallische Verbindung von Cu- mit Ti, Stahl mit Titan, Al mit Ti, Cu mit Ti mittels dem Strangpreßverfahren.

Weiterhin ist es durch Einsatz von Hochdruck-Wasserstrahlen mit Abrasivzusatz möglich, Rillenstrukturen von gezielt eingebrachten quer- oder längs oder kreuzförmig angeordneten Bahnen geringer Tiefe in das elektrodenseitige Substrat einzufräsen, die in der Praxis den Gastransport und Massentransport während der Elektrolyse steuern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbereitung des Beschichtungsprozesses von aktivierbaren oder reaktivierbaren Elektroden für elektrolytische Zwecke, insbesondere dimensionsstabile Elektroden auf Ventilmetallobasis, wobei auf der zu beschichtenden Elektrodenoberfläche Fremdstoffe oder anhaftende Teile einer Beschichtung durch Abrasion mittels eines auf die Oberfläche treffenden Strahls eines Fluids entfernt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hochdruck-Fluidstrahl mit einem Druck im Bereich von 1000 bis 4000 bar aus einer Düse im Winkel zwischen 10 bis 90° auf die zu beschichtende Elektroden-Oberfläche auftrifft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung ohne Veränderung der bestehenden Oberflächenstruktur entfernt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtende Oberfläche aufgeraut wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hochdruck-Wasserstrahl auf eine Elektroden-Oberfläche mit einer Anfangsrauigkeit auftrifft.

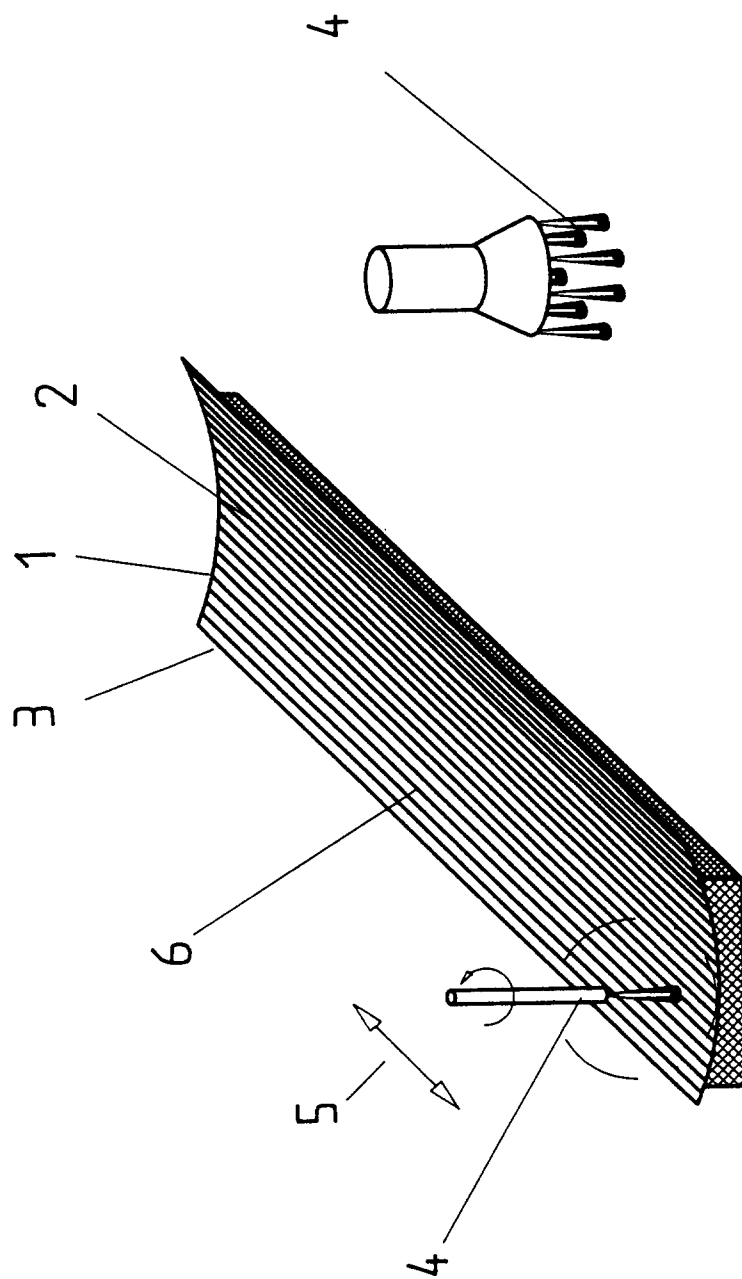


Fig. 1

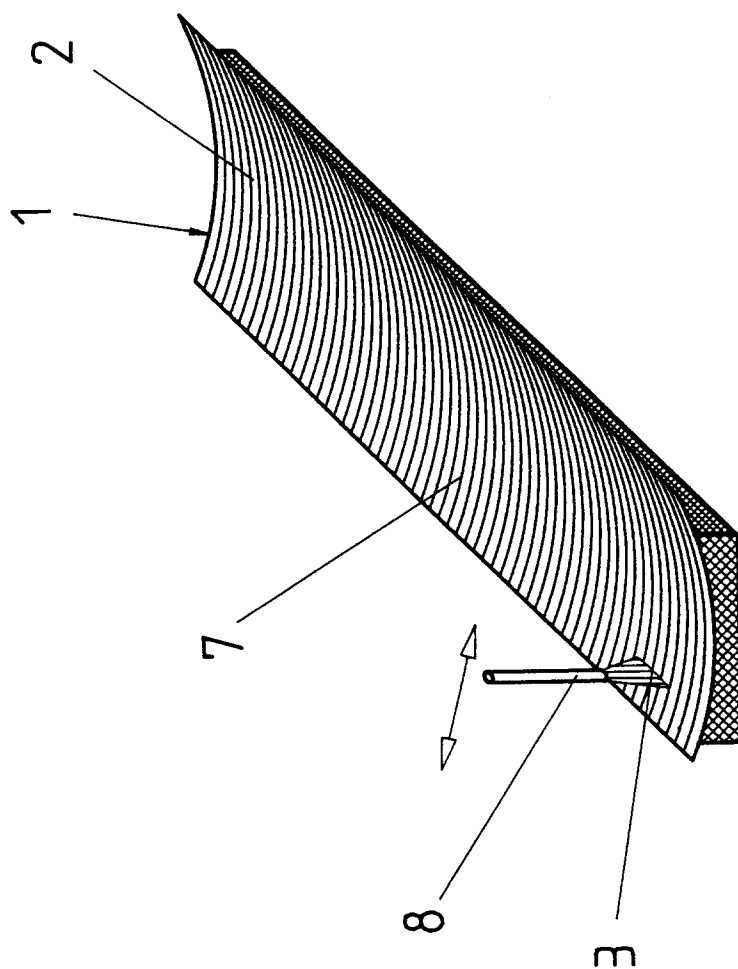


Fig. 2

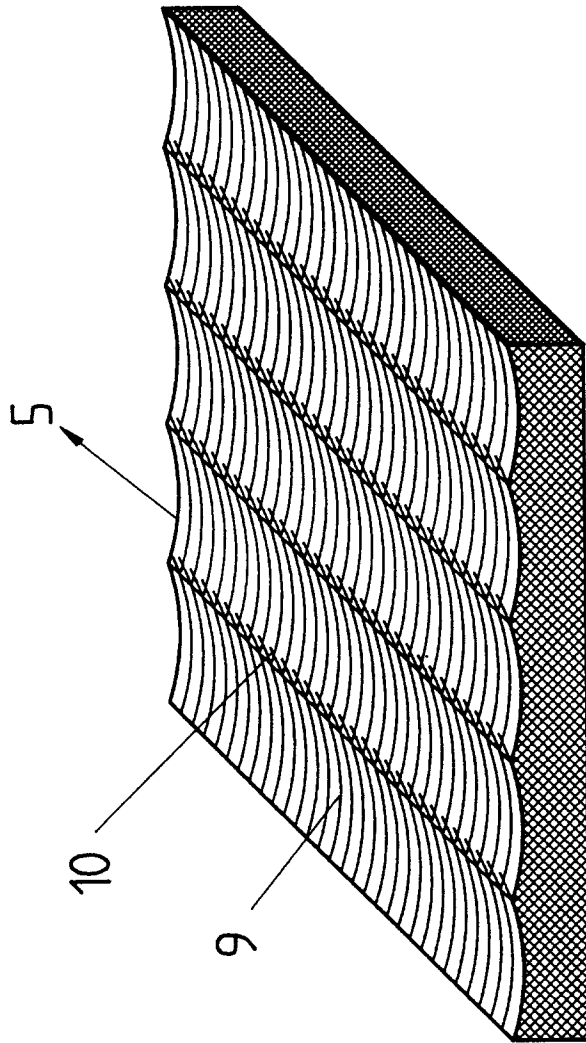


Fig. 3