



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.09.2008 Patentblatt 2008/39**

(51) Int Cl.:  
**C01G 9/00 (2006.01) C23C 22/62 (2006.01)**  
**C23F 1/32 (2006.01) C25D 21/18 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **07405096.4**

(22) Anmeldetag: **21.03.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA HR MK RS**

• **Streuli, Bruno**  
**4900 Langenthal (CH)**

(74) Vertreter: **Rüfenacht, Philipp Michael et al**  
**Keller & Partner**  
**Patentanwälte AG**  
**Schmiedenplatz 5**  
**Postfach**  
**3000 Bern 7 (CH)**

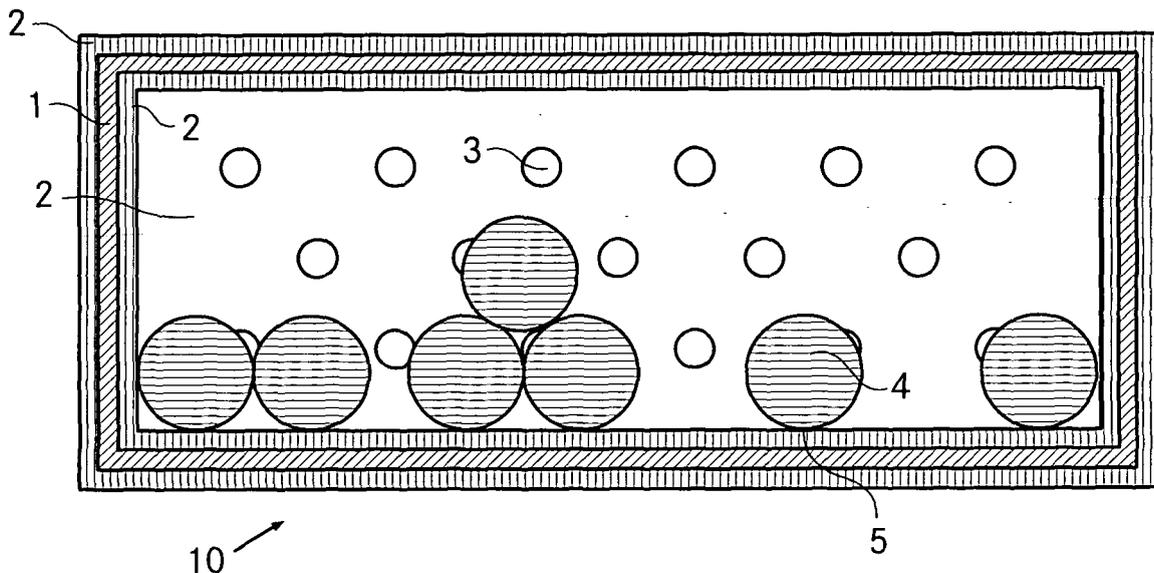
(71) Anmelder: **MDC Max Dätwyler AG Bleienbach**  
**3368 Bleienbach (CH)**

(72) Erfinder:  
 • **Vetter, Günter**  
**4710 Balsthal (CH)**

(54) **Tragvorrichtung für die Galvanotechnik**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifikation einer metallhaltigen Oberfläche (1) einer Tragvorrichtung (10) zum Auflösen von metallischen Feststoffen, insbesondere eines Lösekorbs, in der Galvanotechnik. Dabei wird die metallhaltige Oberfläche (1) der Tragvorrichtung (10) oxidiert und bevorzugt in eine

Oberflächenschicht (2) aus katalytisch aktiven Metalloxyden umgewandelt. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich besonders vorteilhafte Tragvorrichtungen (10) mit Oberflächenschichten (2) aus Eisenoxid herstellen, welche sich im Besonderen zur Auflösung von Zinkmetall in einem galvanischen Prozess eignen.



**Fig. 3**

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifikation einer metallhaltigen Oberfläche einer Tragvorrichtung zum Auflösen von metallischen Feststoffen, insbesondere eines Lösekorbs, in der Galvanotechnik. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer Tragvorrichtung sowie eine Tragvorrichtung und deren Verwendung in der Galvanotechnik.

### Stand der Technik

[0002] Beim elektrolytischen Beschichten von Werkstücken werden Metalle aus Elektrolytlösungen abgetrennt. Um den Metallgehalt in der Elektrolytlösung aufrecht zu erhalten, werden normalerweise lösliche Anoden aus dem entsprechenden Beschichtungsmetall eingesetzt, welche sich während dem elektrolytischen Beschichtungsprozess auflösen.

[0003] Eine Alternative besteht darin, unlösliche Anoden zu verwenden. Damit der Metallgehalt in der Elektrolytlösung aber während dem Beschichten konstant gehalten werden kann, werden die festen Beschichtungsmetalle z. B. in einem externen Metalllöseabteil stromlos in einer wässrigen Lösung aufgelöst und der Elektrolytlösung automatisch in der richtigen Menge zudosiert. Hierbei werden die Beschichtungsmetalle in Tragvorrichtungen, wie z. B. Stahlkörben gehalten.

[0004] Die Lösegeschwindigkeit vieler Metalle ist unter den meist vorherrschenden basischen Bedingungen aber relativ gering, wodurch in den externen Metalllöseabteilen grosse Mengen an festem Beschichtungsmetall vorliegen müssen, um genügend gelöste Metalle zu erhalten. Dies ist jedoch teuer und verschleisst unnötig apparative Ressourcen.

[0005] Die DE 197 11 717 A1 schlägt vor, die Tragvorrichtungen bzw. die Stahlkörbe, welche die festen Beschichtungsmetalle enthalten, mit Kobalt oder Nickel, bzw. mit Legierungen und/oder anderen Verbindungen dieser beiden Metalle zu beschichten oder die Lösekörbe vollständig aus diesen Materialien herzustellen. Insbesondere bei Metallen wie Zink, Cadmium, Zinn und Blei wird dadurch eine deutlich höhere Lösegeschwindigkeit erreicht. Dieser Effekt wird durch einen katalytischen Mechanismus erklärt, welcher auf einem elektrischen Kontakt der aufzulösenden Metalle mit den Kobalt- oder Nickelverbindungen beruht.

[0006] Derartige Tragvorrichtungen haben zwar einen positiven Effekt auf die Lösegeschwindigkeit, gleichzeitig sind sie aber aufwändig und teuer in der Herstellung. Werden bestehende Tragvorrichtungen beschichtet, müssen relativ teure Metalle wie Nickel und Kobalt eingesetzt werden. Werden die Tragvorrichtungen vollständig aus dem katalytisch wirksamen Material hergestellt, ist dies ebenfalls teurer und die mechanische Bearbeitbarkeit derartiger Materialien ist nicht optimal.

[0007] Es besteht daher nach wie vor ein Bedarf nach neuen Lösungen zur Verbesserung von Tragvorrichtungen in der Galvanotechnik.

### 5 Darstellung der Erfindung

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, ein dem eingangs genannten technischen Gebiet zugehöriges Verfahren zu schaffen, welches Tragvorrichtungen für die Auflösung von metallischen Feststoffen in der Galvanotechnik verbessert und zudem einfach und kostengünstig durchführbar ist.

[0009] Die Lösung der Aufgabe ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Gemäss der Erfindung wird eine metallhaltige Oberfläche der Tragvorrichtung, insbesondere eines Lösekorbs, oxidiert.

[0010] Das erfindungsgemässe Verfahren sieht vor, eine Tragvorrichtung einem oxidierenden Fluid auszusetzen. Oxidierende Fluide gelangen problemlos in innere und nur schlecht zugängliche Bereiche der Tragvorrichtung, was zu einer gleichmässigen Oxidation der gesamten Oberfläche der Tragvorrichtung führt. Das Verfahren ist daher insbesondere geeignet, um bereits vorgefertigte Tragvorrichtungen, wie z. B. Lösekörbe, zu behandeln. Auch eine erneute Oxidation der Oberflächenschicht, welche z. B. durch Gebrauch der Tragvorrichtung mechanisch abgenutzt oder verschliffen ist, kann daher ohne grossen Aufwand durchgeführt werden.

[0011] Durch die Oxidation der metallhaltigen Oberfläche werden katalytisch wirksame Metalloxide gebildet, welche den Auflösungsprozess der metallischen Feststoffe in der Tragvorrichtung bei einem Kontakt mit den Metalloxiden deutlich beschleunigen. Dadurch können die Tragvorrichtungen insgesamt kleiner dimensioniert werden als Tragvorrichtungen ohne modifizierte Oberflächen, da mit der gleichen Menge an metallhaltigen Feststoffen pro Zeiteinheit mehr Feststoffe gelöst werden. Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht daher eine Reduktion der benötigten Tragvorrichtungen, was zu ökonomischeren Prozessen in der Galvanotechnik führt.

[0012] Besonders vorteilhaft ist die Durchführung des Verfahrens bei Tragvorrichtungen mit einer eisenhaltigen Oberfläche, welche bevorzugt im Wesentlichen aus Stahl und insbesondere aus einem Stahl nach Norm ST37 besteht. Stahl nach Norm ST37 weist eine Zugfestigkeit von etwa 370 N/mm<sup>2</sup> auf und ist ein niedrig legierter Stahl. Bei der Oxidation werden dabei Eisenoxide gebildet, welche verglichen mit anderen Metalloxiden einen äusserst grossen katalytischen Effekt auf den Lösungsvorgang von metallhaltigen Feststoffen, insbesondere Zink, haben. Die Verwendung von stahlhaltigen Oberflächen und insbesondere Stahl vom Typ ST37 ergeben bei der Oxidation äusserst gleichmässige Oberflächenschichten, welche aus einer homogenen Lage aus Eisenoxid bestehen. Es können im Verfahren z. B. aber auch Tragvorrichtungen mit Oberflächen aus Nickel oder Kobalt verwendet werden, wodurch dann im erfin-

dungsgemässen Verfahren entsprechend Oberflächenschichten erzeugt werden, welche Nickel- oder Kobalt-oxide aufweisen.

**[0013]** Bevorzugt wird die Oberfläche der Tragvorrichtung vor der Oxidation gereinigt, insbesondere entfettet, und/oder gebeizt. Je nach Verschmutzungsgrad werden die Tragvorrichtungen dabei mit gängigen Reinigungsmitteln, wie z. B. Seifen, organischen Lösungsmitteln oder sauren und/oder basischen wässrigen Lösungen von Verschmutzungen befreit. Als Reinigungsmittel eignen sich im Besonderen Aceton, Ethanol, Pentan, Hexan, Heptan, Ether, verdünnte Salzsäure, Javelwasser, wässrige Lösungen aus Natronlauge (Natriumhydroxid) oder Kalilauge (Kaliumhydroxid). Insbesondere Verschmutzungen in Form von Ölen und Fetten können sich störend auf das erfindungsgemässe Verfahren auswirken. Bei anorganischen Verschmutzungen, wie z. B. Rost oder metallischen Rückständen ist es von Vorteil, die Oberflächen der Tragvorrichtungen durch Beizen bzw. Anätzen mittels aggressiver Chemikalien, wie z. B. Säuren oder Laugen, zu reinigen. Zum Beizen eignen sich insbesondere verdünnte Schwefelsäurelösungen oder Salzsäurelösungen. Durch die Reinigungsvorgänge werden die zu beschichtenden Oberflächen äusserst sauber, was sich positiv auf das erfindungsgemässe Verfahren auswirkt, da gleichmässigeren Oberflächenschichten erhalten werden.

**[0014]** Die Oxidation der metallhaltigen Oberflächen der Tragvorrichtungen erfolgt vorteilhaft in einer wässrigen Salzlösung, bevorzugt einer alkalisch-oxidierenden Lösung. Insbesondere geeignet sind stark alkalische wässrige Lösungen aus Natriumhydroxid (NaOH), welche als Oxidationsmittel zudem Natriumnitrat, Natriumnitrit, Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat oder Ammoniumnitrat enthalten. Bevorzugt werden dabei Mischungen der verschiedenen Oxidationsmittel eingesetzt, welche auch weitere Zusätze enthalten können. Die Natriumhydroxidlösungen weisen pro 100 Gewichtsanteile Wasser zwischen 50-350 Gewichtsanteile NaOH auf und sind daher stark alkalisch. Die Oxidationsmittel werden in geringeren Mengen zugegeben. Pro 100 Gewichtsanteile Wasser werden zwischen 1-20 Gewichtsanteile Oxidationsmittel zugegeben. Durch die Verwendung einer Lösung bzw. einer Flüssigkeit kann die Tragvorrichtung als Ganzes in einfacher Art und Weise vollständig eingetaucht werden und wird von der Flüssigkeit auf der Aussen- und auch der Innenseite benetzt und umspült. Dadurch wird die gesamte Oberfläche der Tragvorrichtung gleichmässig modifiziert bzw. oxidiert. Die Verwendung von wässrigen Lösungen hat zudem den Vorteil, dass auf teure Lösungsmittel verzichtet werden kann, was die Verfahrenskosten minimiert. Anstelle einer Lösung könnte alternativ auch ein gasförmiges Oxidationsmittel verwendet werden, wobei aber für die Durchführung des Verfahrens eine gasdichte Prozesskammer verwendet werden muss. Im Anschluss an den Oxidationsprozess werden die behandelten Oberflächen mehrmals und gründlich

mit Wasser gespült, um Reste der Oxidationslösung wegzuwaschen und den Oxidationsprozess vollständig zu stoppen.

**[0015]** Mit Vorteil wird die Oxidation unterbrochen, insbesondere nach der Hälfte einer totalen Behandlungszeit, bevorzugt indem die zu beschichtende Oberfläche, insbesondere während 1-5 min, Luft und/oder gasförmigem Sauerstoff ausgesetzt wird. Anschliessend wird die Oxidation, bevorzugt unter den gleichen Bedingungen wie vor dem Unterbruch, fortgesetzt. Durch den Unterbruch der Oxidation gelangt zusätzlicher Sauerstoff an die zu oxidierende Oberfläche und durch Diffusion in innere Bereiche der metallhaltigen Oberfläche, was zu einer dickeren, homogeneren und stabileren Oxidschicht führt. Die Verwendung von Luft, welche gasförmigen Sauerstoff enthält, ist dabei eine besonders kostengünstige Variante.

**[0016]** Vorteilhaft erfolgt die Oxidation während einer Behandlungszeit von 16-60 min, bevorzugt von 32-40 min. Kürzere Zeiten als 16 min ergeben nur sehr dünne Oxidschichten auf den Oberflächen der Tragvorrichtungen, so dass diese z. B. durch mechanische Beanspruchungen oder Temperaturschwankungen bei Verwendung der Tragvorrichtung zum Auflösen von Feststoffen teilweise wieder abgelöst werden. Je nach Temperatur bei welcher die Oxidation durchgeführt wird, ist es nötig, die Behandlungszeit bis auf 60 min zu erhöhen. Im Allgemeinen führen höhere Temperaturen während der Oxidation zu kürzeren Behandlungszeiten und umgekehrt. Es ist grundsätzlich auch möglich, die Oberflächen länger als 60 min zu oxidieren. Dies führt aber zu keiner messbaren Veränderung der Oberflächenschichten der Tragvorrichtungen.

**[0017]** Bevorzugt wird die Oxidation bei einer Temperatur von 110-160°C, insbesondere bei 140-145°C, durchgeführt. Tiefere Temperaturen als 110°C sind grundsätzlich auch möglich, die Oxidationsprozesse laufen dann aber nur noch sehr langsam ab, was weniger wirtschaftlich ist. Durch Temperaturen höher als 160°C kann das erfindungsgemässe Verfahren zwar beschleunigt werden, die bevorzugt wässrigen Salzlösungen, welche zur Oxidation verwendet werden, verdampfen dann aber sehr schnell, was wiederum den Verbrauch an Oxidationslösung erhöht und daher ebenfalls weniger wirtschaftlich ist. Eine optimale Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens liegt im Zwischenbereich von 140-145°C.

**[0018]** Durch das erfindungsgemässe Verfahren ist die Herstellung von verbesserten Tragvorrichtungen zum Auflösen von metallischen Feststoffen in der Galvanotechnik relativ einfach und kostengünstig zu bewerkstelligen: In einem ersten Verfahrensschritt wird eine Tragvorrichtung, welche bereits fertig montiert sein kann, bereit gestellt und in einem zweiten Verfahrensschritt wird die Oberfläche der Tragvorrichtung mit dem erfindungsgemässen Verfahren modifiziert. Damit können prinzipiell auch kommerziell erhältliche Tragvorrichtungen, welche metallhaltige Oberflächen aufweisen und

oxidierbar sind, modifiziert werden.

**[0019]** Damit sind verbesserte Tragvorrichtungen zum Auflösen von Feststoffen in der Galvanotechnik durch die erfindungsgemässen Verfahren erhältlich, wobei die Tragvorrichtungen bevorzugt als Behälter ausgestaltet sind, besonders bevorzugt flüssigkeitsdurchlässige Begrenzungen aufweisen und insbesondere als Körbe vorliegen.

**[0020]** Besonders vorteilhaft ist eine Tragvorrichtung zum Auflösen von Feststoffen in der Galvanotechnik, welche durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhalten werden kann und eine Oberflächenschicht aus Eisenoxiden, bevorzugt mit einer Flächendichte von 3.5-10.5 g/m<sup>2</sup>, insbesondere von 5.5-6.5 g/m<sup>2</sup>, aufweist. Dabei reicht es, dass die Oberfläche der Vorrichtung, welche als Kontaktfläche mit den zu lösenden Feststoffen vorgesehen ist, als Oxidschicht vorliegt. Andere Bereiche der Oberfläche der Tragvorrichtung können durchaus Flächendichten aufweisen, welche ausserhalb der angegebenen Grenzen liegen. Wie bereits erwähnt, haben Eisenoxide, verglichen mit anderen Metalloxiden, einen äusserst grossen katalytischen Effekt auf den Auflösungsprozess von metallischen Feststoffen, insbesondere Zink. Dabei wurde gefunden, dass insbesondere ausreichend dichte und dicke Schichten aus Eisenoxid mit Flächendichten von 5.5-6.5 g/m<sup>2</sup> einen optimalen katalytischen Effekt haben. Oxidschichten mit einer Flächendichte grösser als 10.5 g/m<sup>2</sup> sind zwar auch machbar, zeigen aber keinen messbaren Vorteil für die Auflösung von metallischen Feststoffen.

**[0021]** Idealerweise liegen die Eisenoxide der Oberflächenschicht im Wesentlichen in Form von Fe<sub>3</sub>O<sub>1</sub> und bevorzugt ausschliesslich als Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vor. Unter "ausschliesslich" wird hier verstanden, dass Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit weniger als 1 Gewichts-% an Verunreinigungen und/oder anderen Eisenoxiden (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vorliegt. Eisenoxid in Form von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zeigt einen optimalen katalytischen Effekt und bildet eine gleichmässige und sehr stabile Oberflächenschicht, welche gut haftet und auch mechanischen Einwirkungen durch die aufzulösenden metallischen Feststoffe standhält. Es eignen sich aber grundsätzlich auch Tragvorrichtungen, welche andere Eisenoxide, wie z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder FeO, in der Oberflächenschicht enthalten.

**[0022]** Die Oberflächenschichten der erfindungsgemässen Vorrichtungen sind speziell unter folgenden Bedingungen chemisch inert:

- a) unter basischen Bedingungen, bevorzugt bei einem pH von 11-14, und/oder
- b) gegenüber einer Lösung enthaltend NaOH, bevorzugt bei einer NaOH-Konzentration von wenigstens 150-170 g/l, und/oder
- c) bei einer Temperatur von 20-40°C, und/oder
- d) gegenüber einer metallhaltigen Lösung, bevor-

zugt einer Zinklösung mit einer Zinkkonzentration von 25-120 g/l,

**[0023]** Dadurch sind die Tragvorrichtungen im Besonderen geeignet für Anwendungen in der Galvanotechnik, wie z. B. für die elektrolytische Verzinkung von metallischen Werkstücken. Die hohe chemische Stabilität und die hohe Haftung der Oberflächenschichten ermöglicht auch eine langzeitige Verwendung der Tragvorrichtung, ohne dass diese ausgewechselt oder gewartet werden muss. Dadurch lassen sich Kosten, Material- und Personalaufwand reduzieren.

**[0024]** Wie bereits erwähnt, sind die Tragvorrichtungen besonders vorteilhaft als Behälter ausgestaltet, weisen bevorzugt flüssigkeitsdurchlässige Begrenzungen auf und liegen insbesondere als Körbe vor. Dies hat den wesentlichen Vorteil, dass bei einer Verwendung der Tragvorrichtungen in einem galvanischen Prozess, wie z. B. der elektrolytischen Beschichtung, die metallischen Feststoffe durch die Vorrichtung gehalten werden und somit automatisch mit dieser in elektrisch leitendem Kontakt sind. Auch ist es dadurch in einfacher Art und Weise möglich, die metallischen Feststoffe nachzufüllen, da diese mitsamt dem Behälter in die Apparatur eingesetzt werden können. Aufgrund der bevorzugt vorhandenen Öffnungen in den Begrenzungen der Behälter werden die aufzulösenden metallischen Feststoffe vom Lösungsmittel während dem galvanischen Prozess von den verschiedensten Seiten umspült, was den Auflösungsprozess zusätzlich beschleunigt. Die Behälter sind z. B. als runde, ovale oder rechteckige Rohre oder Profile mit loch- und/oder schlitzzartigen Öffnungen und/oder porösen Membranen ausgestaltet. Auch Vorrichtungen mit einem Drahtgeflecht, welches z. B. eine Maschenstruktur aufweist, sind geeignet. In allen Ausgestaltungen werden die Grössen der Öffnungen auf die Grössen der aufzulösenden metallischen Feststoffe angepasst, so dass diese während einem galvanischen Prozess nicht aus dem Behälter entweichen. Dabei kann es auch vorteilhaft sein, verschiedene Begrenzungen der Behälter mit unterschiedlichen Öffnungen auszugestalten. Besonders im Bodenbereich der Behälter sind kleinere oder gar keine Öffnungen wünschenswert, damit die während dem Auflösungsprozess kleiner werdenden metallischen Feststoffe nicht aus dem Behälter fallen. Es ist auch möglich, die Öffnungen von Tragvorrichtungen mit einer Gitterstruktur z. B. aus Draht oder siebartigen Einsätzen zu bedecken, damit metallische Feststoffe mit geringeren Abmessungen eingesetzt werden können.

**[0025]** Die erfindungsgemässen Vorrichtungen lassen sich vorteilhaft in einem galvanischen Prozess verwenden, wobei die zu lösenden metallischen Feststoffe mit der Oberflächenschicht der Vorrichtung in Kontakt gebracht werden. Bei den zu lösenden metallischen Feststoffen handelt es sich bevorzugt um reine Metalle und/oder Legierungen und insbesondere um Zink. Die zu lösenden Feststoffe können dabei als Kugeln, Klumpen, (Hohl-) Zylinder oder sonst in einer für die Tragvorrich-

tung geeigneten Form vorliegen, wobei die Grösse auf die Grösse der Öffnungen in der Tragvorrichtung abgestimmt wird.

**[0026]** Verglichen mit einer nicht modifizierten Tragvorrichtung aus Stahl, ergeben sich mit den Tragvorrichtungen, welche nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurden, Lösegeschwindigkeiten von metallischen Feststoffen, welche wenigstens um einen Faktor 1.5 und insbesondere um einen Faktor 2 grösser sind. Insbesondere die Lösegeschwindigkeit von Zink lässt sich bis um einen Faktor 2 steigern. Diese Steigerung der Lösegeschwindigkeit ist auf einen katalytischen Effekt der modifizierten Oberflächenschicht zurückzuführen und beruht insbesondere auf den unterschiedlichen elektrochemischen Potenzialen von unbehandelten und modifizierten Oberflächen der Tragvorrichtungen.

**[0027]** Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0028]** Die zur Erläuterung des Ausführungsbeispiels verwendeten Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 Einen Ausschnitt einer Oberfläche einer Tragvorrichtung im Querschnitt, vor Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Fig. 2 Den gleichen Querschnitt durch eine Tragvorrichtung mit modifizierter Oberfläche.

Fig. 3 Einen Querschnitt durch eine modifizierte Tragvorrichtung in Form eines zylindrischen Rohrs mit darin eingelagerten Feststoffen.

Fig. 4 Einen modifizierten Lösekorb mit eingelagerten Feststoffen.

**[0029]** Grundsätzlich sind in den Figuren gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen versehen.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

**[0030]** Ein in Fig. 1 dargestellter Ausschnitt der Oberfläche 1 einer Tragvorrichtung zum Auflösen von Feststoffen in der Galvanotechnik besteht aus reinem Stahl der Norm ST37 und liegt einwandfrei gereinigt vor.

**[0031]** In Fig. 2 ist die Oberfläche 1 in oxidiertem Zustand gezeigt. Sie weist eine Oberflächenschicht 2 aus  $Fe_3O_4$  mit einer Flächendichte von  $6.0 \text{ g/m}^2$  auf.

**[0032]** Die in Fig. 3 gezeigte Tragvorrichtung 10 hat die Form eines zylindrischen und an beiden Enden geschlossenen Rohrs, welches eine Öffnung zum Befüllen an der nicht sichtbaren Mantelseite aufweist. Die Rohrwände bestehen innwendig aus Stahlblech der Norm ST37 und sind sowohl an den innenseitigen wie auch an

den aussenseitigen Rohrwänden vollständig durch eine oxidierte Oberflächenschicht 2 aus  $Fe_3O_4$  mit einer Flächendichte von  $6.0 \text{ g/m}^2$  bedeckt. In der gesamten Mantelfläche und an beiden Endflächen der Tragvorrichtung sind mehrere runde Öffnungen 3 vorhanden, welche ein effizientes Durchspülen der Tragvorrichtung 10 mit einer Flüssigkeit erlauben. Im Innern der Tragvorrichtung befinden sich die aufzulösenden Feststoffe 4, welche als Kugeln, mit einem Durchmesser von 40-50 mm, aus reinem Zink ausgestaltet sind und mit der Oberflächenschicht 2 aus  $Fe_3O_4$  eine Kontaktfläche 5 aufweisen.

**[0033]** Die in Fig. 4 gezeigte alternative Tragvorrichtung 10 zum Auflösen von Feststoffen in der Galvanotechnik ist als Korb ausgebildet. Dieser weist eine quadratische Maschenstruktur aus Draht auf. Der Draht besteht innwendig aus Stahl der Norm ST37, welcher eine Oberflächenschicht 2 aus  $Fe_3O_4$  mit einer Flächendichte von  $5.5 \text{ g/m}^2$  aufweist. Darin befinden sich die aufzulösenden Feststoffe 4 in Form von Hohlzylindern aus Zink. Die Hohlzylinder weisen mit den Oberflächenschichten 2 aus Eisenoxid Kontaktflächen 5 auf.

**[0034]** Zur Modifikation ihrer Oberfläche wurde eine Tragvorrichtung 10 zum Auflösen von Feststoffen, welche aus reinem Stahl der Norm ST37 und in Form eines geschlossenen zylindrischen Rohrs mit Öffnungen 3 in der Mantelfläche vorlag, in ein Bad aus Ethanol (95 %) getaucht und dabei entfettet und von Verunreinigungen befreit. Nach kurzem Spülen mit Wasser wurde die Tragvorrichtung 10 in Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ , 20 % in Wasser) gebeizt, wodurch Anlauf- und Korrosionsschichten, wie z. B. Rost, entfernt wurden. Restliche Schwefelsäure wurde durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt. Zur Oxidation wurde die saubere Tragvorrichtung anschliessend für 18 min in eine alkalisch-oxidierende Lösung aus 600 g NaOH, 14 g Kaliumnitrat ( $KNO_3$ ) und 14 g Natriumnitrit ( $NaNO_2$ ) pro 600 ml Wasser bei einer Temperatur von  $145^\circ C$  getaucht. Danach wurde die Tragvorrichtung aus der Lösung entnommen und während 3 min der Atmosphärenluft ausgesetzt. Zur Weiterführung der Oxidation wurde die Tragvorrichtung 10 erneut für 18 min in die alkalisch-oxidierende Lösung bei  $145^\circ C$  gegeben. Nach der Entnahme aus der Oxidationslösung wurde die Tragvorrichtung gründlich mit Wasser gespült und damit von Resten der Oxidationslösung befreit.

**[0035]** Eine Analyse der Oberflächenschicht durch bekannte Oberflächenanalysetechniken ergab das Vorhandensein einer dünnen Lage, welche im Wesentlichen aus  $Fe_3O_4$  mit einer Flächendichte von  $6.0 \text{ g/m}^2$  vorlag.

**[0036]** Eine derartig hergestellte Tragvorrichtung 10 mit einer Oberflächenschicht 2 aus  $Fe_3O_4$  wurde mit Kugeln aus reinem Zinkmetall befüllt und in einem elektrolytischen Verzinkungsprozess eines Tiefdruckzylinders eingesetzt. Das Zinkmetall diente im Prozess als Beschichtungsmetall und wurde in der Tragvorrichtung ausstromlos aufgelöst, um die Konzentration von Zink in der Elektrolytlösung konstant zu halten. Die Elektrolytlösung wies dabei eine Temperatur von  $30^\circ C$ , eine Konzentration von  $160 \text{ g/l NaOH}$ ,  $80 \text{ g/l Zink}$  und einen pH

Wert von 12 auf. Während dem Verzinkungsprozess wurde die Tragvorrichtung 10 kontinuierlich von der Elektrolytlösung um- und durchspült, wobei das feste Zink in der Tragvorrichtung im Laufe des Prozesses aufgelöst und der Elektrolytlösung zudosiert wurde, so dass die Zinkkonzentration konstant blieb.

**[0037]** Messungen haben dabei gezeigt, dass die Lösegeschwindigkeit von festen Zink in einer erfindungsgemäss modifizierten Tragvorrichtung 10 mit einer Oberflächenschicht 2 aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  um einen Faktor 2 mal so gross ist, wie bei der Verwendung einer nicht modifizierten Tragvorrichtung aus reinem ST37 Stahl.

**[0038]** Eine Analyse der Oberflächenschicht der Tragvorrichtung 10 nach dem Verzinkungsprozess ergab keine messbaren Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Struktur.

**[0039]** Die Tragvorrichtungen, welche sich durch das erfindungsgemässe Verfahren modifizieren und herstellen lassen, müssen nicht zwingend aus einem einzigen Material, wie z. B. Stahl bestehen. Es können auch Tragvorrichtungen verwendet werden, welche z. B. aus einer Keramik oder einem Kunststoff bestehen und lediglich eine oxidierbare metallische Beschichtung bzw. eine metallhaltige Oberfläche aufweisen. Dabei reicht es, wenn die metallhaltige Beschichtung auf der Innenseite der Tragvorrichtung angebracht ist, da nur in diesen Bereichen ein Kontakt mit den zu lösenden metallischen Feststoffen vorliegen kann. Auch denkbar sind Beschichtungen, welche aus metallischen Partikeln, z. B. mit einem Durchmesser im Bereich von Nano- oder Mikrometern bestehen. Diese können ebenso oxidiert und in eine katalytisch aktive Form umgewandelt werden.

**[0040]** Die Tragvorrichtungen 10 können von beliebiger Form sein. So eignen sich auch nicht runde Tragvorrichtungen, z. B. quader- oder würfelförmige Ausgestaltungen oder komplexere Strukturen mit Aus- oder Einbuchtungen, welche an apparative Gegebenheiten der galvanischen Anlage angepasst sind. Ebenso können anstelle der kreisförmigen Öffnungen 3 der Tragvorrichtungen 10 auch Öffnungen von anderer geometrischer Form vorhanden sein. Insbesondere Öffnungen, welche als Schlitz, Polygone, Ellipsen oder dergleichen ausgeformt sind, eignen sich ebenfalls. Die Grösse der Öffnungen 3 wird jeweils der Grösse der zu lösenden Feststoffe 4 angepasst. Dabei ist es von Vorteil, die Öffnungen so gross wie möglich zu wählen, damit die Tragvorrichtung 10 während einem galvanischen Prozess bestmöglich durch die Elektrolytlösungen durchströmt werden kann, was die Lösegeschwindigkeit erhöht. Gleichzeitig muss aber sichergestellt sein, dass die aufzulösenden Feststoffe nicht aus der Tragvorrichtung herausfallen oder herausgeschwemmt werden.

**[0041]** Auch möglich sind kombinierte Tragvorrichtungen, welche aus einem äusseren, z. B. zylindrischen oder quaderförmigen Behälter wie bei Fig. 3 beschrieben, bestehen und im Innern eine korbähnliche Tragvorrichtung analog zur Beschreibung von Fig. 4 aufweisen.

**[0042]** Ebenso können die zu lösenden metallischen

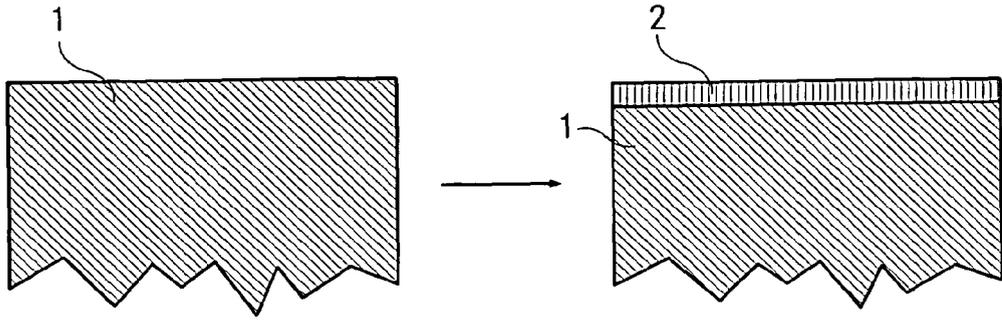
Feststoffe als Körper von beliebiger Grösse und Form, z. B. als Klumpen oder als Polyeder vorliegen. Durch die Verwendung von kleineren Körpern lässt sich die Lösegeschwindigkeit ebenfalls beschleunigen, da die Oberfläche der Körper bei gleicher Masse zunimmt.

**[0043]** Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein neuartiges Verfahren gefunden wurde, welches die Oberflächenmodifikation von Tragvorrichtungen zum beschleunigten Auflösen von metallischen Feststoffen in der Galvanotechnik ermöglicht. Zudem wurde eine Tragvorrichtung hergestellt, welche insbesondere bei der Verzinkung von metallischen Werkstücken Verwendung findet und äussert kostengünstig herstellbar ist.

#### Patentansprüche

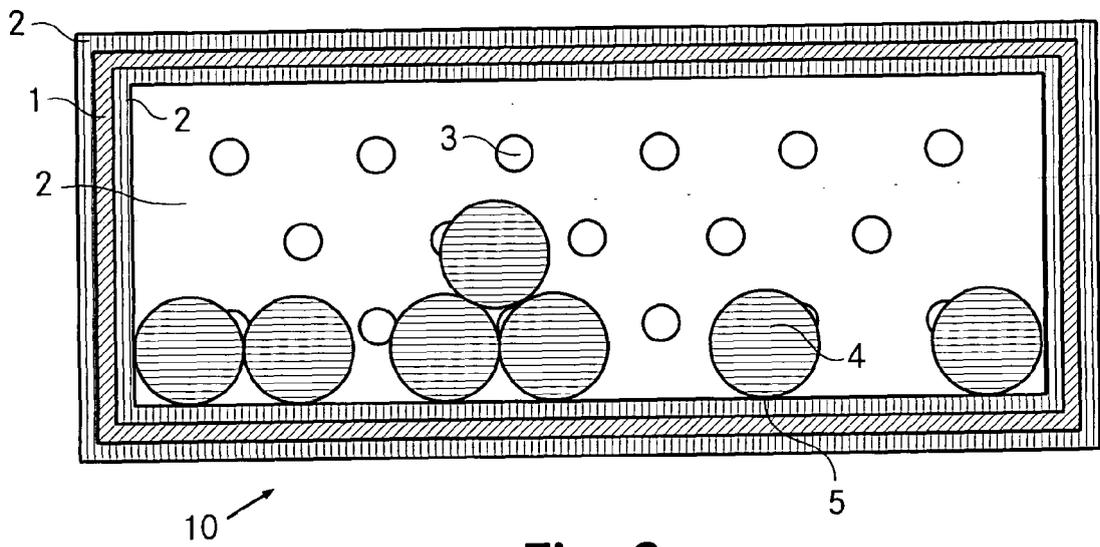
1. Verfahren zur Modifikation einer metallhaltigen Oberfläche (1) einer Tragvorrichtung (10) zum Auflösen von metallischen Feststoffen (4), insbesondere eines Lösekorbs, in der Galvanotechnik, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallhaltige Oberfläche (1) der Tragvorrichtung oxidiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Tragvorrichtung (10) mit einer eisenhaltigen Oberfläche (1) verwendet wird, welche bevorzugt im Wesentlichen aus Stahl, insbesondere aus einem Stahl nach Norm ST37, besteht.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche (1) der Tragvorrichtung (10) vor der Oxidation gereinigt, insbesondere entfettet, und/oder gebeizt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation in einer wässrigen Salzlösung, bevorzugt einer alkalisch-oxidierenden Lösung erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation unterbrochen wird, insbesondere nach einer Hälfte einer totalen Behandlungszeit, bevorzugt indem die zu beschichtende Oberfläche (1), insbesondere während 1-5 min, Luft und/oder einem sauerstoffhaltigen Gas ausgesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation während einer Behandlungszeit von 16-60 min, bevorzugt von 32-40 min, erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation bei einer Temperatur von 110-160°C, bevorzugt bei 140-145°C, durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer Tragvorrichtung (10) zum Auflösen von metallischen Feststoffen (4) in der Galvanotechnik unter Anwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem ersten Verfahrensschritt die Tragvorrichtung (10) bereit gestellt wird und in einem zweiten Verfahrensschritt eine Oberfläche (1) der Tragvorrichtung durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7 modifiziert wird. 5  
10
9. Tragvorrichtung zum Auflösen von Feststoffen in der Galvanotechnik, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Oberflächenschicht (2) der Tragvorrichtung (10), welche als Kontaktfläche (5) mit den zu lösenden Feststoffen (4) vorgesehen ist, Eisenoxide enthält, welche bevorzugt eine Flächendichte von 3.5-10.5 g/m<sup>2</sup>, insbesondere von 5.5-6.5 g/m<sup>2</sup>, aufweisen. 15
10. Tragvorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eisenoxide der Oberflächenschicht (2) im Wesentlichen in Form von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegen und bevorzugt ausschliesslich als Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegen. 20  
25
11. Tragvorrichtung nach einem der Ansprüche 9-10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenschicht (2) der Tragvorrichtung (10)
- a) unter basischen Bedingungen, bevorzugt bei einem pH von 11-14, und/oder 30
  - b) gegenüber einer Lösung enthaltend NaOH, bevorzugt bei einer NaOH-Konzentration von wenigstens 150-170 g/l, und/oder
  - c) bei einer Temperatur von 20-40°C, und/oder 35
  - d) gegenüber einer metallhaltigen Lösung, bevorzugt einer Zinklösung mit einer Zinkkonzentration von 25-120 g/l,
- chemisch inert ist. 40
12. Tragvorrichtung nach einem der Ansprüche 9-11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tragvorrichtung (10) als Behälter ausgestaltet ist, bevorzugt flüssigkeitsdurchlässige Begrenzungen aufweist und insbesondere als Korb vorliegt. 45
13. Verwendung einer Tragvorrichtung nach einem der Ansprüche 9-12 in einem galvanischen Prozess, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu lösenden metallischen Feststoffe (4) mit der Oberflächenschicht (2) der Tragvorrichtung (10) in Kontakt gebracht werden, wobei es sich bei den zu lösenden metallischen Feststoffen (4) bevorzugt um reine Metalle und/oder Legierungen, insbesondere um Zink, handelt. 50  
55

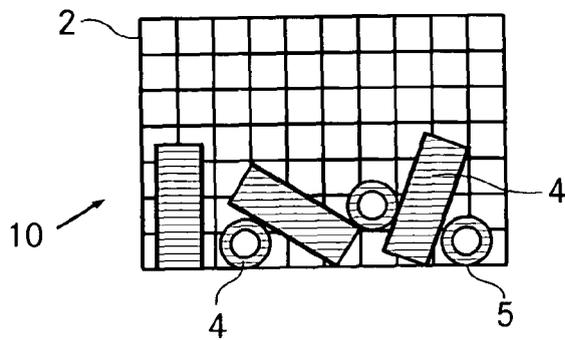


**Fig. 1**

**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 100 10 316 A1 (SIEMENS AG [DE]) 6. September 2001 (2001-09-06) * Spalte 1, Zeilen 42-49 * * Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 59 * * Ansprüche 1-5 *	1-13	INV. C01G9/00 C23C22/62 C23F1/32 C25D21/18
D,X	DE 296 05 315 U1 (SURTEC GMBH [DE]) 30. Mai 1996 (1996-05-30) * Seite 3, Zeile 11 - Zeile 38 * * Ansprüche 1,4 *	9-13	
A	JP 06 010200 A (KAWASAKI STEEL CO) 18. Januar 1994 (1994-01-18) * Zusammenfassung *	9-13	
A	JP 2003 073899 A (NIPPON HYOMEN KAGAKU KK) 12. März 2003 (2003-03-12) * Zusammenfassung *	9-13	
A	JP 55 032701 A (MITSUI MINING & SMELTING CO) 7. März 1980 (1980-03-07) * das ganze Dokument *	9-13	
A	US 2004/089553 A1 (SEKIGUCHI OSAMU [JP] ET AL) 13. Mai 2004 (2004-05-13) * Absätze [0014] - [0016], [0020], [0061] * * Ansprüche 1,4 *	1-13	C01G C23C C23F C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
5	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 20. November 2007	Prüfer Le Hervet, Morgan
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/02 (P04CC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 07 40 5096

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10010316 A1	06-09-2001	KEINE	
DE 29605315 U1	30-05-1996	CH 691777 A5 DE 19711717 A1 FR 2746325 A1	15-10-2001 30-10-1997 26-09-1997
JP 6010200 A	18-01-1994	KEINE	
JP 2003073899 A	12-03-2003	KEINE	
JP 55032701 A	07-03-1980	JP 1375712 C JP 61041851 B	22-04-1987 18-09-1986
US 2004089553 A1	13-05-2004	EP 1420087 A2 JP 2004204345 A	19-05-2004 22-07-2004

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 19711717 A1 [0005]