



# [12] 发明专利申请公开说明书

C25B 11/08

C25B 11/10

C25F 3/02

C25D 11/16

[11] CN 88 1 02785 A

CN 88 1 02785 A

[43] 公开日 1988年11月30日

[21] 申请号 88 1 02785

[22] 申请日 88.5.7

[30] 优先权

[32] 87.5.8 [33] JP [31] 110455 / 87

[71] 申请人 耐用电极株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 松本幸英 锦善则

平尾和宏 岛宗孝之

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨松坚

[54] 发明名称 金属电解处理方法

[57] 摘要

应用一种反电极以交流电流或交变脉冲电流对金属进行电解处理的一种方法,该反电极包括一个金属基体并具有包括钨、铌或锆的一种氧化物的一种涂覆层。

881A06926 / 25-144

# 权 利 要 求 书

---

1.应用一种反电极以交流电流或交变脉冲电流对金属进行电解处理的一种方法，反电极包括一个金属基体并具有包括钨、铍或铯的一种氧化物的一种涂覆层。

2.按照权利要求1的一种方法，其中该交流电流或交变脉冲电流的频率为至少20赫兹。

3.按照权利要求1的一种方法，其中所施加的该交流电流或交变脉冲电流的电流密度为10-200安/平方分米。

4.按照权利要求1的一种方法，其中该金属基体是由钛、钨或它们的一种合金所制成。

金属电解处理方法

本发明涉及应用不溶性金属电极并施加交流电流或交变脉冲电流对铝、不锈钢或其他金属进行电解处理的一种方法。

施加于金属，例如铝的电化学加工方法包括以金属表面的浸蚀作为预处理。例如，在铝的阳极化处理或不锈钢的着色处理之前，要为不同目的进行浸蚀，例如从金属表面除掉不需要的物质、对金属表面活化以及金属表面粗化。应用于此等目的的浸蚀方法大致可分两类，将工件浸于浸蚀剂溶液中进行化学浸蚀，还有在浴槽中进行电解浸蚀。常规的电解浸蚀方法是以工件为阳极通以直流电流，或在工件上通以交流电流或交变脉冲电流。后一种方法，即所谓的“交流电浸蚀”今日已普遍应用，主要原因是能在工件上产生均匀表面，还因为它的后处理工序比较简易。

本发明所涉及的基本上是应用交流电流或交变脉冲电流的电解处理。此种浸蚀方法已有数种技术来实现。在铝的电解浸蚀中，通常采用氯化钠或盐酸水溶液亦即含有氯离子，并且pH为1-8的电解浴槽，在石墨制的反电极上施加交流或交变脉冲电流，电流密度为10-100安/平方分米。由于此种技术能达到高效操作，所以应用最普遍。但应用石墨作为反电极时，其导电性能不如金属，为了能在高达10-100安/平方分米的电流密度操作，该石墨电极必须厚而且大，使得电解设备体积很大。

应用石墨电极的另一个问题就是，它不象金属电极那样容易处理与操作，也不能随意制成所希望的形状。除去上述问题之外，石墨电极一般具多孔性，于是会吸收电解质溶液，或者在使用中在该电极上发生电解反应。结果使之逐渐失去原来表面形状，也就不能长期使用。此

外，由于需要加大电极与工件之间的距离，使电解所用电压更高，也就是加大耗电量。

为了解决这些问题，已提出这样一种方法，即应用一种“整流金属”(valve metal)，例如钛这种耐腐性金属制造的电极。这种方法有效地解决了应用石墨电解时的问题，例如尺寸太大、工件与电极距离大以及耗电量大等。但是，正如整流金属这个名称所表示的涵义，它具有整流作用，从而在其表面形成钝化薄膜，使得阳极极化时阻止电流通过，并且在阴极极化时又许可电流自由通过。由于这种“整流”作用，该种电极在应用于交流电流或交变脉冲电流电解时，不能避免由于正极极化与负极极化之间的平衡偏离而对工件产生的不利作用。更具体讲，相对于工件而言，阳极极化比阴极极化更占优势，并且所施加电流的波形也发生畸变。

为了解决这些问题，提出应用一种镀铂钛电极的一种电解处理方法，这种方法保证了正极极化与负极极化之间的良好平衡，并且不仅可减小该电极的尺寸，也可减少耗电量，似乎是已解决了一切问题。但是，铂不太能耐受交流电流或交变脉冲电流，并且在使用中会发生电解反应。因此，若该电解质中含有氯离子，则由于阳极反应而释放出氯气及氧气，这就需要进行废气处理。此外，由于阴极反应而释放的氢使得钛基体脆化，若发生基体破裂，则不可避免使该电极寿命缩短。

为解决已有技术中的前述问题而完成了本发明。因此本发明的目的之一，就是提供应用交流电流或交变脉冲电流进行金属电解处理的一种改进的方法。

应用包括一个金属基体并具有包括一种钨、铌或钽氧化物涂覆层的电极作为反电极，采用交流电流或交变脉冲电流进行金属电解处理而达到本发明的目的。

本发明是根据以下的发现，即当一种不溶性金属电极并具有一种具

催化活性的氧化物涂覆层，并且该层含有铂族金属，例如钌、铱或铑的一种氧化物，以之作为施加交流电流或交变脉冲电流的反电极时，则有电流流过该反电极，但实质上不发生电化学反应，例如在阳极极化时产生氧或卤素以及阴极极化时释放出氢，这样来保证只有该工件得到处理。换言之，该反电极在电解过程中起到电容器作用，并且对所施加的交流电流或交变脉冲电流的波形完全不会有严重畸变，于是能保证对于工件没有不利作用。

如上所述，本发明的该种反电极可以用作为只是施加电流的目的，而在该电极上不会发生电化学反应。这样就从根本上不再需要进行废气处理。由于该种电极的表面完全不存在电解产物，所以与工件的距离可以大大靠近，从而可制成相当紧凑的电解设备。在该反电极上不发生任何电解反应的情况下，一种耐腐蚀性电极材料实质上可以无限期使用。

由于在该电极上不释放出气体，所以在工件上没有气体质点沉积，所以就具备条件使整个表面均匀浸蚀，因此就带来工件表面处理质量稳定的优点。

在本发明的方法中，是在一种金属基体上涂覆一种铂族金属氧化物后用作为反电极。适用的铂族金属是选自Ru, Ir 和Rh。铂并不适用，因为要使用其氧化物，而在实用条件下它会还原或为稳定态金属铂。钯对于本发明的实施中将遇到的条件完全不具备耐腐蚀性。在上述的三种铂族金属中Ru和Ir特别适用，两者都会形成金红石型的稳定氧化物。

应用具有单独由Ru、Ir或Rh的一种氧化物构成的一种涂覆层的电极已可圆满地达到本发明的目的。若需要，可借助一种添加剂而形成一种复合氧化物涂覆层，从而制成更耐用、更坚固的电极，该种添加剂可产生一种具有配位数为6、最好是金红石型的氧化物。为此目的要用的该种添加剂的种类和用量并无任何限制，但优选的实例是周期表IV族元素，例如Sn、Ti、Zr和Hf，或V族元素，例如Nb和Ta。所有这些元素均生成

配位数为6的氧化物。当以常用技术对这些元素进行加热烧成时，生成Ru或Ir的外观为金红石型的固溶液氧化物的坚固涂覆层。在本发明的该反电极上的涂覆层最好是含有至少10%(重量)的该铂族金属氧化物，而其余部分是该添加剂的氧化物。

本发明的电极可以用任何已知方法制造，而一种特别优越的方法一般称为“高温方法”，该方法在日本专利公开3954/73中有所描述；按照该方法，使用含有准备制造该涂覆层的该金属的可热分解盐类的一种涂覆溶液，施涂在一种金属基体上，然后将之在氧化气氛中，例如空气中高温加热，在该基体上形成一种烧成的涂覆层。虽然有许多种金属可用作基体，但从耐腐蚀和经济方面考虑，用钛、钨和它们的合金是有优点的。若准备在强酸(pH=0-4)浴槽中进行电解，要求用W或其合金作为基体，若pH是在较广范围(1-10)，应用Ti或其合金较好。

为能进行高效电解处理，所施加的交流电流或交变脉冲电流必须频率够高。一般要求最低为20赫兹，最好是在30赫兹或更高。所以可以使用发电厂的50赫兹或60赫兹频率而无任何问题。若使用一种交变脉冲电流，则所施加的电流可以是任何波形，例如可用方形波或三角形波，但必须是正脉冲负脉冲的比值接近于1。该种交流电流或交变脉冲电流适用的电流密度范围为10-200安/平方分米。

当选择了适当的电极和准备施加的交流电流或交变脉冲电流后，即可应用常规的电解质溶液和电解条件对金属进行质量稳定和高效的电解处理。

以下提供的实例是为进一步阐明本发明，但并非对本发明进行限定。

### 实例

将一种市售钛板经过在其一面喷砂粗化，并经过酸浸洗后作为一种基体。将Ru和Ta(重量比65:35)溶解于HCl中，并将此溶液刷涂在该Ti基体上。干燥后，将此已涂覆的基体放在马弗炉中，在热空气(500℃)

循环条件下加热，历时15分。将上述步骤重复10次，制成具有Ru含量在10克/平方米的金红石型Ru-Ta 氧化物涂覆层的电极。

应用此电极作为反电极，将一种铝板在饱和氯化钠水溶液中电解处理，施用50赫兹交流电流，电流密度为100 安/平方分米。该氯化钠水溶液保持在90℃。

为进行对比，在相同条件下但使用石墨板、钛板和镀铂钛板作为反电极也进行电解。电解质溶液经过滤后再循环回电解槽。每一片工件进行电解处理约10分钟，相继更换工件使电解操作持续24小时。所得结果列于表1。

表 1

<u>反电极</u>	<u>电极状况</u>	<u>工件状况</u>	<u>电解质溶液状况</u>
Ru-Ta 氧化物/Ti ( 本发明样品)	不释出气体， 稳定	浸蚀均匀	由于氢氧化 铝产生白色 浑浊
石墨	释放出气体， 电极各角坍塌	许多高低 不平点	黑色浑浊
Ti	电极表面变黑， 电压不稳定	浸蚀不均匀	灰色浑浊
镀铂钛	释放出气体， 初始电压很高 而造成不稳定	浸蚀均匀	变为带黄色

如表1 的结果所示，本发明方法使工件(Al 板) 得到均匀浸蚀并无气体发生。当使用石墨制反电极进行电解时，该种电极有部分坍塌。在使用钛反电极时，在电极表面生成一种黑色化合物即氢化钛，亦导致电极坍塌。在使用石墨或钛电极时，电解操作不稳定，工件不能得到均匀处理。

当使用镀铂钛反电极时，不仅有气体产生，而且初始电极也很高。此外，在几个小时之后，槽电压增高，于是难于达到稳定操作。

总之，本发明的该方法提供以下的优点。由于采用在金属基体上涂覆含有Ru、Ir或Rh氧化物涂层的反电极，例如铝和不锈钢等金属即可用交流电流或交变脉冲电流电解而得到均匀处理，并可长时间操作达到稳定优质，没有气体产生。此外，由于在反电极上实质上不发生电解反应，也不需要需要进行废气处理。最后，电极与工件之间的距离可以充分缩短，既可以减少耗电量，也可使设备尺寸减小。

在本发明对于其中的具体实施方案作了详细说明的同时，很明显本技术领域的技术人员可以在不离开本发明的精神实质和范围的条件下作出各种变动和修改。