(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
C25D 11/00
C25D 17/12
C25F 3/00

(45) 공고일자 1989년04월24일
(11) 공고번호 89-001110

(21) 출원번호	특1984-0008355	(65) 공개번호	특1985-0005014
(22) 출원일자	1984년12월26일	(43) 공개일자	1985년08월19일
(30) 우선권주장	244661 1983년12월27일 일본(JP)		
(71) 출원인 페르멜락 덴꼬꾸 가부시끼 가이샤 나까가와 세이지
일본국 가나가와껭 후지사와시 이시까와 1159반지

(72) 발명자 나까마쯔 슈지
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 도쯔까꾸 구미사와쬬 1310반지
시마무네 다까유끼
일본국 도오꾜도 마찌다시 혼마찌다 3006반지 30

(74) 대리인 이병호

심사관 : 정양섭 (책자공보 제1549호)

(54) 액체전력공급법에 의한 금속의 전기처리법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

액체전력공급법에 의한 금속의 전기처리법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 액체전력공급법에 의해 유기산 또는 유기산염을 함유하는 전해액으로 금속을 전기처리하는 방법에 관한 것이다.

알루미늄과 같은 금속을 전기분해함으로써 금속에 산화물의 피복물 형성 및 전해부식같은 표면처리를 달성하는 것은 널리 공지되어 있다. 이러한 표면처리는 배치법(batch wise) 또는 연속법으로 넓게분류될 수 있는 방법에 의해 실시된다. 연속법의 처리는 대량생산이 가능하므로, 건축재료와 전해축전기같은 여러 금속제품을 전기처리하는데 적용된다.

금속박판을 연속전기처리하는데 있어서, 예를들면 금속접촉롤에 의해 처리되는 금속박판에 직접 전력을 공급하는 것이 관습이었다. 최근에 직접 접촉에 의해 전력을 공급하는 대신에 액체전력 공급에 의한 금속물체의 전기처리법이 제안되었다.

상기에 사용된 액체 전력공급이란 말은 전해액의 매질을 통하여 간접적으로 전력을 공급하는 방법을 뜻한다. 상기 방법은 처리중인 물체의 어떤지점에 직접적인 전기 접촉을 요구하지 않기 때문에, 가끔 다르게 비접촉 충전법을 요구하지 않기 때문에, 가끔 다르게 비접촉 충전법으로 불린다. 상기방법은 예를들어 "작업표면 기술" 29권 제10장 17내지 21면(1982)에 상세히 기술되어 있다. 액체 전력공급법에 의한 전기처리는 금속박판 또는 금속포일을 연속으로 고속처리하는데 특히 적합하다. 이러한 특별한 전기분해법은 Al 및 Ta의 전해 축전기를 상업적으로 생산하는데 현재 실용중에 있다. 상기 액체전력공급법을 사용하는 전기처리법에 있어서, 양극의 전력 공급실에 배치된 양극과 형성실에 배치된 음극에 전력을 공급하고, 2개의 격실에 채워진 전해액내로 처리할려는 금속포일을 연속으로 통과시킴으로써 요구하는 형성물의 처리가 이루어진다. 금속포일은 2개의 격실사이에서 극성을 가져 양극의 전력 공급실 내에서는 음극으로서 그리고 형성실내에서는 양극으로서 기능을 하는 전해 산화현상을 받는다. 그러므로 액체전력공급법에 의한 전기처리는 전해액에 저항 할 수 있는 불용해성 양극을 부속적으로 사용할 필요가 있다.

전해액으로는 붕산 또는 황산 같은 무기산의 암모늄염이 용해액으로 사용되었다. 최근에, 유기산의 암모늄염을 함유하는 용해액이 바람직한 결과를 만드는 것으로 입증되었다(일본국 산업 뉴우스에 의해 출판된 " 금속표면 기술에 관한 편람" 677면(1 976년)과 일본국 특허출원 번호 제56(1981)-140618호에 기술된 것임). 지금까지 유기산 또는 유기산염을 함유하는 전해액에서 오랜 기간에 걸쳐 안정된 공급을 하는 양극은 발표되지 않았다. 따라서, 액체전력공급을 사용하는 금속 물체의 전기처리를 상기 전해액으로 실시하기는 어려웠다.

본 발명의 목적은 유기산 또는 유기산염을 함유하는 전해액을 사용하여, 액체전력공급법에 의해 금

속 물체를 전기처리 하는 양호한 방법을 제공하는데 있다.

본 발명은 유기산 또는 유기산염을 함유하는 전해액으로 금속을 전기처리하는 방법을 제공하는데, 이 방법은 액체전력공급법에 의해 전해용기에 동력을 공급하는 단계와, 액체전력공급을 위한 양극으로서 내식성 금속의 기판과 적어도 약간의 이리듐 산화물이 존재하면서 기판에 형성된 전극피복물로 구성된 불용해성의 양극을 사용하는 단계를 구비한다.

본 발명은 액체전력공급을 위한 양극으로서 상기에 기술한 불용해성 양극을 적용시킴으로써 유기산 또는 유시산염 예를들어 암모늄염을 함유하는 용해액을 전해액으로 사용하는 액체전력공급법에 의해 금속물체의 전기처리를 효율적으로 실시할 수 있다. 그러므로, 본 발명은 Al전해 축전기의 형성물과 같은 금속물체의 전기처리를 효율적이고 용이하게 실시하게 하는 매우 유리한 경제적 효과를 제공하고 있다.

본 발명은 방법은 여러 유기산 또는 유기산염을 함유하는 공지된 전해액을 효율적으로 사용할 수 있다. 본 발명에 양호하게 사용가능한 유기산의 실례는 개미산, 아세트산, 프로피온산, N-부티르산, 같은 포화된 단원자 카트복시산과, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산 같은 포화된 디카르복시산과, 일본국 특허출원번호 제56(1981)-140618호에 공지된 것과 같은 지방족 디카르복시산을 구비한다. 상기에 기술한 전해액은 상기에 언급한 유기산의 수용성 용해액에 암모니아를 첨가시킴으로써 조제된다.

상기 전해액에서 금속물체를 전기처리하는데 상기에 기술한 바와같이 액체전력공급에 적합한 양극을 발견하기 위하여 연구하는 도중에 적어도 약간의 이리듐산화물이 출현하는 피복물을 가진 양극이 설명을 충족시킨다는 사실을 알게 되었다. 본 발명은 이러한 사실로서 만들어졌다.

양극용 물질로서 대중적으로 사용되는 Pt 및 Pb는 산소를 방출시킬 가능성이 높기 때문에, 카트복실액 그룹을 보유하는 유기산을 함유하는 전해액 내에서 상기 방식의 유기산이 콜버반응과 같은 전기화학적 반응을 일으키게 한다. Ru 산화물을 출현시키고 소듐클로라이드의 전기분해에 사용된 피복물을 보유하는 양극은 수소를 방출시킬 가능성이 비교적 낮으나 본 발명에 의해 계획된 전해액으로는 불충분한 내식성을 제공한다. 대조적으로, 적어도 약간의 Ir 산화물을 출현시키는 전국 피복물을 보유하는 양극은 전해액내에서 유기산 자체가 바람직하지 못한 전기 화학적 반응을 일으키지 않을 만큼 산소를 방출시키는 가능성이 낮은 것으로 입증되었고, 작업조건에서는 뛰어난 내식성을
발휘하고, 상업적인 조작에서도 오랜기간 사용하는데 견딜수 있는 충분한 안정성을 제공한다.

피복물에서 이리듐 산화물의 양은 특별히 제한받지 않는다. 그러나, 산화피복물의 산화물중에서 이리듐 산화물은 40몰% 또는 그 이상이 양호하다.

적어도 약간의 이리듐 산화물을 출현시키는 피복물을 보유하는 불용해성 양극은 Rh와 같은 백금족 금속 또는 다른 백금족 금속의 산화물 또는 비백금족 금속의 산화물과 결합한 것으로서 독단적으로 또는 혼합물 또는 고체 용해액의 형태로 사용된 이리듐 산화물로 Ti, Ta 또는 Nb 같은 밸브금속으로 표현되는 내식성 금속의 기판에 피복시켜 만들어진다.

본 발명은 양극을 만드는데 사용된 방법에 의해 특별히 상기에 기술한 양극에 제한받지 않는다. 양극은 일본국 특허공보 제46(1971)-21884호(미합중국 특허 제3,632,498호와 일치함)와 일본국 특허공보 제48(1973)-3954호(미합중국 특허 제3,711,385호와 일치함)에 공지된 바와같이 기술로 공지된 여러방법중 어떤것에 따르는 열분해법에 의하여 생산될 수 있다.

이리듐 산화물에 다른 금속산화물을 첨가시켜 혼합물을 형성하는데 있어서, Ti, Ta, Nb, Co 또는 Mn의 산화물은 첨가물로서 양호한 것으로 입증되어 있다. 이리듐산화물에 대한 금속산화물의 혼합비는 특별히 제한되어 있지 않지만, 첨가된 금속 산화물의 비율은 피복하는 금속산화물의 전체양에 대해 약 60몰%를 초과하지 않는 것이 양호하다. 상기에 쓰인 피복하는 금속산화물이란 말은 비화학량론 산화물과, 화학량론 금속 산화물과 같이 격자 결함을 가지는 산화물을 뜻한다. 요구된다면, 양극의 내식성은 금속기판과 피복산화물 사이에 Pt, SnO_2의 산화물 또는 밸브금속의 산화물의 중간층을 삽입시킴으로써 증강시킬 수 있다.

본 발명에 의해 계획된 금속물체의 전기처리는 액체전력공급을 위한 양극으로서 상기에 기술한 양극을 사용하여 실시된다.

Al포일의 전기산화에 있어서, 철 또는 철합금은 대체로 음극으로 사용되고, 부유방식인 판형상의 불용해성 양극은 액체전력공급을 위한 양극으로 사용되고, 암모늄 아디페이트(adipate)같은 유기산염은 약 5내지 약 200g/l의 농도로 전해액으로 사용되고, 10° 내지 60℃의 온도와 1 내지 20A/dm²의 전류밀도의 상태가 적용된다.

물론, 이러한 전기적 상태는 처리되는 금속의 종류와 사용되는 전해액의 혼합물에 의존하여 적절히 변할 수 있다.

제한 받지 않는 실시예로 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 여기에 제시되지 않았지만 모든 성분과 퍼센트와 비율등은 무게의 단위이다.

[실시예]

변하는 불용해성 전극은 주성분으로 Ir 산화물을 사용하는 금속 산화물을 크기가 100㎜×100×1.5㎜인 Ti 평판에 피복시켜 조제되었다. 액체전력공급을 위한 양극으로서, 생산된 전극이 Al포일의 전기산화를 위하여 상기에 기술한 상태에서 실험되었다. Ti 기판에 피복하는데 사용되는 금속의 클로라이드의 염산용해액을 가하여, 400℃가 넘는 온도에 있는 공기내에서 피복물이 침전된 기판을 가열시키는 열분해법에 의해 전극은 피복되었다.

비교하기 위하여, Pt, Pb, Ni로 피복된 다양한 평판형상의 Ti 전극과 Pt-Ir로 피복된 Ti전극과

-TiO_2로 피복된 전극을 준비하여 동일한 검사를 실시하였다.

본 발명에 의하여 준비된 전극과 비교용으로 준비된 전극은 Al포일의 전기산화를 위하여 정상적으로 사용된 바와같이 전해액으로 50g/l의 농도를 가진 암모늄 아디페이트 용해액과 40℃의 음극으로서 SUS 304의 평판을 사용하여 전류밀도를 변화시키면서 전기처리로 검사하였다. 얻어진 결과는 아래 표 1에 수집하여 도시되어 있다.

[표 1]

	양극 (물 혼합비)	전류밀도 (A/dm^2)	양극의 수명 (H)
실시예			
1	IrO_2/Ti	10	60
2	$IrO_2/Pt/Ti$	5	135
3	IrO_2-Ta_2O_5/Ti(70 : 30)	10	80
4	상기와 동일	5	213
5	상기와 동일	3	360
6	IrO_2-TiO_2/Ti(60 : 40)	10	60
7	IrO_2-MnO_2/Ti(75 : 25)	10	95
8	상기와 동일	5	180
9	IrO_2-Nb_2O_5/Ti(65 : 35)	5	198
10	IrO_2CoO/Ti(95 : 5)	5	120
비교 실시예			
1	Pt/Ti	10	7
2	Pb	10	3
3	Ni	10	7
4	Pt/Ir/Ti(70 : 30)	10	1
5	RuO_2-TiO_2/Ti(55 : 45)	10	5

비교 실시예 1내지 5의 양극이 사용되었을 때, 양극은 매우 짧은 수명을 가졌고, 전해액은 아디프산의 전기 화학적 반응에 의해 색이 변하였고 불쾌한 냄새가 방출되었기 때문에 양극은 계속 사용할 수 없었다. 대조적으로, 본 발명에 의한 실시예 1 내지 10의 양극이 사용되었을때, 양극은 충분히 긴 수명을 전개하였고 전기분해를 어려움없이 계속할 수 있었다.

상기 결과에 따라, 유기산 또는 유기산염을 함유하는 전해액내에서 금속물체의 전기처리는 적어도 약간의 Ir산화물이 나타나는 전극 피복물을 보유하는 불용해성 양극이 액체 전력공급을 위한 양극으로서 사용되었기 때문에 오랫동안 안정된 방법으로 실시 가능하다는 것은 명백하다.

본 발명이 특정한 실시예를 참고하여 상세히 설명하는 동안에 기술이 숙련된 사람에게는 본 발명의 정신과 기술사상을 벗어남이 없이 수정 및 변경이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유기산 또는 유기산염을 함유하는 전해액으로 금속을 전기처리하는 방법에 있어서, 액체전력공급법에 의해 전력을 공급하는 단계와, 적어도 약간의 이듐 산화물이 나타나도록 기판에 형성된 전극피복물과 내식성 금속의 기판을 가지는 불용해성 양극을 상기 액체전력공급용 양극으로서 사용하는 단계를 구비하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기전해액은 유기 카르복시산의 암모늄염을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불용해성 양극은 이리듐 산화물의 전극피복물과 티타늄, 탄탈럼, 나오븀, 코발트, 망간 및 상기 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된 금속 산화물을 보유하는 것을 특징으로 하는 방법.