

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81105342.0

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 11/06**
C 25 D 17/10

(22) Anmeldetag: 09.07.81

(30) Priorität: 28.08.80 DE 3032480

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.82 Patentblatt 82/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **C. CONRADTY NÜRNBERG GmbH & Co KG**
Grünthal 1-6
D-8505 Röthenbach a.d. Pegnitz(DE)

(72) Erfinder: **Zöllner, Christine, geb. Möller, Dr. Dipl.-Chem.**
Händelstrasse 19
D-8501 Schwaig/b. Nürnberg(DE)

(74) Vertreter: **Hansen, Bernd, Dr.rer.nat. et al,**
Hoffmann . Eitle & Partner Patentanwälte
Arabellastrasse 4
D-8000 München 81(DE)

(54) **Verfahren zur Abtragung elektrokatalytisch wirksamer Schutzüberzüge von Elektroden mit Metallkern und Anwendung des Verfahrens.**

(57) Ein Verfahren zur Abtragung elektrokatalytisch wirksamer Schutzüberzüge von Elektroden mit Metallkern, worin durch gezielte thermische Behandlung eine zwischen dem Schutzüberzug und der Trägerkonstruktion befindliche, nichthaftende Zwischenschicht einer Verbindung des Trägermetalls erzeugt wird. Durch die Anwendung des Verfahrens können desaktivierte Schutzüberzüge von Elektroden mit Ventilmittelkern besonders leicht abgelöst werden.

EP 0 046 853 A1

Verfahren zur Abtragung elektrokatalytisch wirksamer
Schutzüberzüge von Elektroden mit Metallkern und Anwen-
dung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtragung elektrokatalytisch wirksamer Schutzüberzüge von Elektroden mit Metallkern, sowie die Anwendung des Verfahrens.

- 5 Elektroden dieses Typs werden seit einigen Jahren in steigendem Masse, vor allem für die wässrige Elektrolyse der Alkalihalogenide verwendet, da sie in der Überzahl der Zellentypen wirtschaftlicher arbeiten, als die früher üblichen. Grafitanoden. Obwohl die Lebensdauer der Beschichtungen
- 10 durch verbesserte Beschichtungstechniken und dem Trend zu niedrigen Stromstärken ständig zunimmt, ist die Aktivität der

Anodenoberfläche nach kontinuierlichem Einsatz über mehrere Jahre durch anodische Passivierung, Ausbildung von Fremdbelägen, partielle Zerstörung der Konstruktion durch Kurzschlüsse oder infolge mechanischer Abtragung der Deckschicht
5 soweit abgebaut, dass eine Wiederbeschichtung notwendig ist.

Bevor die Metallkonstruktion erneut beschichtet werden kann, müssen die verbliebenen, edelmetallhaltigen Beschichtungsreste zweckmässig entfernt werden. Versuche, die neue
10 Beschichtung bei Titanelektroden direkt auf die Reste der alten Beschichtung aufzubringen (DE-OS 21 57 511) haben sich in der Praxis nicht bewährt, wie verschiedene nachveröffentlichte Patentschriften wie die US-PS 3 684 577 und US-PS Re 28 849 zeigen.

15 Es besteht daher die von der Fachwelt allgemein anerkannte Notwendigkeit, die Metallkonstruktion bei möglichst geringem Verlust an Trägermaterial möglichst vollständig von den verbrauchten Überzügen zu reinigen. Die neugebildete
20 Oberfläche der Konstruktion sollte hiernach gute Hafteigenschaften beim Aufbringen des neuen Coatings zeigen. Sehr wesentlich für ein wirtschaftliches Wiederbeschichtungsverfahren ist es auch, dass sich die wertvollen Beschichtungsmetalle aus dem verbrauchten Coating rückgewinnen lassen.

25 Ein mechanisches Entfernen der Überzüge durch Trocken- oder Nasstrahlen ist bereits in den DE-OSen 28 15 955, 26 38 218 und 26 45 414 beschrieben worden. Obwohl es wohl das verbreitetste Verfahren darstellt, ist es dadurch nachteilig, dass beim
30 Sandstrahlen in Handarbeit sehr hohe Personalkosten anfallen, beim automatischen Strahlen dagegen hohe Verluste an Konstruktionsmaterial nicht zu vermeiden sind. Auch ist die

Rückgewinnung der edlen Metalle bzw. Verbindungen hiervon aus dem verbrauchten Strahlmittel, das nach Untersuchungen maximal 3 % Beschichtungsmaterial enthält, wegen der schleissenden Eigenschaften des Strahlmittels recht schwierig.

Es sind aber auch andere Verfahren zur Beseitigung verbrauchter Überzüge von Metallanoden bekannt: Zum Beispiel offenbart die DE-OS 22 13 528 ein Verfahren, worin die verbrauchten Elektroden in eine Salzschnelze, welche im wesentlichen aus mindestens einem Hydrogensulfat oder Pyrosulfat eines Alkalimetalls oder des Ammoniums gebildet ist, bei einer Temperatur zwischen 300 und 500°C eingetaucht und dann diese so behandelte Elektrode nach dem Abkühlen einer Spülung mit Wasser unterworfen wird. In der US-PS 3 684 577 ist ein Verfahren zur Beseitigung des elektrisch leitenden Coatings von einer Titankonstruktion angegeben, indem man die Trägerkonstruktion mit einem Salzschnelzbad in Kontakt bringt, das aus einer Mischung aus 1 bis 15 Gew.-Teilen eines Alkalimetallhydroxids und einem Gew.-Teil eines Alkalisalzes eines oxidierenden Agens besteht.

Fast identisch damit ist die DE-PS 19 09 757, nach der die Anoden bei einer Temperatur von 250°C mit einer Schnelze von Kalium- oder Natriumnitrat, die ausserdem noch eine starke anorganische Base enthält, behandelt werden.

Ein etwas anderes Verfahren ist in der US-PS 3 761 312 offenbart. Hier werden die Elektroden einem zweistufigen Beizvorgang, wobei das erste Beizbad 0,3 bis 3 % H_2O_2 neben beliebigen Säure und Basen enthält und die zweite Beizflüssigkeit aus 20-30 %-iger Salzsäure besteht, unterworfen.

Endlich beschreibt die US-PS Re 28 849 ein elektrolytisches Reinigungsverfahren, wobei die zu reinigende Elektrode als Anode in einem Elektrolyten geschaltet wird, der 5 bis 70 % eines Sulfats, Nitrats, Perchlorats, Chlorats, eines Persulfats oder eine Mischung derselben enthält. Elektrolysiert wird bei einer Stromdichte von 1 bis 100 A/dm².

Diese Verfahren sind weniger für einen technischen Einsatz geeignet, sondern mehr als Labormethoden anzusprechen. Insbesondere eignen sich Verfahren, die mit sauren Salzen oder Säuren arbeiten, nicht zur Behandlung von Titananoden technischer Konstruktion und nach einem technischen Einsatz, da diese Konstruktionsteile aufweisen, die entweder von vornherein keine Schutzschicht erhalten haben bzw. diese durch Kurzschlüsse vollständig verloren haben. Durch eine Behandlung mit sauren Chemikalien werden diese daher sofort sehr massiv angegriffen, während die zu entfernende Deckschicht sich nur schwach oder gar nicht auflöst.

Bei Verfahren der Art, wie sie in der US-PS 3 684 577 beschrieben sind, ergeben sich erhebliche Gefährdungen, da die dort herangezogenen oxidierenden Salzschnmelzen zum Teil schon bei schwachem Erwärmen explosionsartig mit Titan reagieren (GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, Systemnummer 41, 198 (1951)). Dies gilt auch für die Salzschnmelzen gemäss DE-PS 19 09 757, wenn auch erst bei höheren Temperaturen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und billiges Verfahren zur Entfernung verbrauchter Überzüge von Metallelektroden unter Freilegung einer sauberen Oberfläche für die Wiederbeschichtung zu schaffen, worin der Abtrag an

Metall minimal und vor allem gleichmässig ist und die wertvollen Komponenten der Schutzüberzüge vollständig und einfach rückgewonnen werden können. Dieses Verfahren soll insbesondere auf Ventilmetallelektroden mit edelmetallhaltigen Schutzüberzügen anwendbar sein.

Diese Aufgabe wird durch die Schaffung eines Verfahrens der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass durch gezielte thermische Behandlung eine zwischen dem Schutzüberzug und der Trägerkonstruktion befindliche, nichthaftende Zwischenschicht einer Verbindung des Trägermetalls erzeugt wird.

Der metallische Trägerkern kann aus jedem Metall bzw. jeder Metallegierung bestehen, auf denen sich eine nichthaftende Verbindung erzeugen lässt.

Als Ursache dieses Nichthaftens der neu gebildeten Verbindungsschichten kommen verschiedene physikalische Phänomene in Frage, etwa aufgrund des Pilling-Bedworth-Prinzipes, nach dem z.B. Oxide ein grösseres Volumen einnehmen als die Metalle aus denen sie gebildet werden, oder durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, oder durch Bildung gasförmiger Verbindungen, wie Oxide, Hydride, etc., oder durch Bindungsschwächung in der Grenzschicht durch Diffusion der Kationen aus dem Metall (Kirkendall-Effekt) und dergleichen.

Die Art des Überzuges selbst auf dem metallischen Träger ist nicht kritisch. Die für die Chlor-Alkali-Elektrolyse und verwandte elektrochemische Prozesse verwendeten, elektrokatalytisch wirksamen Schutzschichten bestehen im allgemeinen

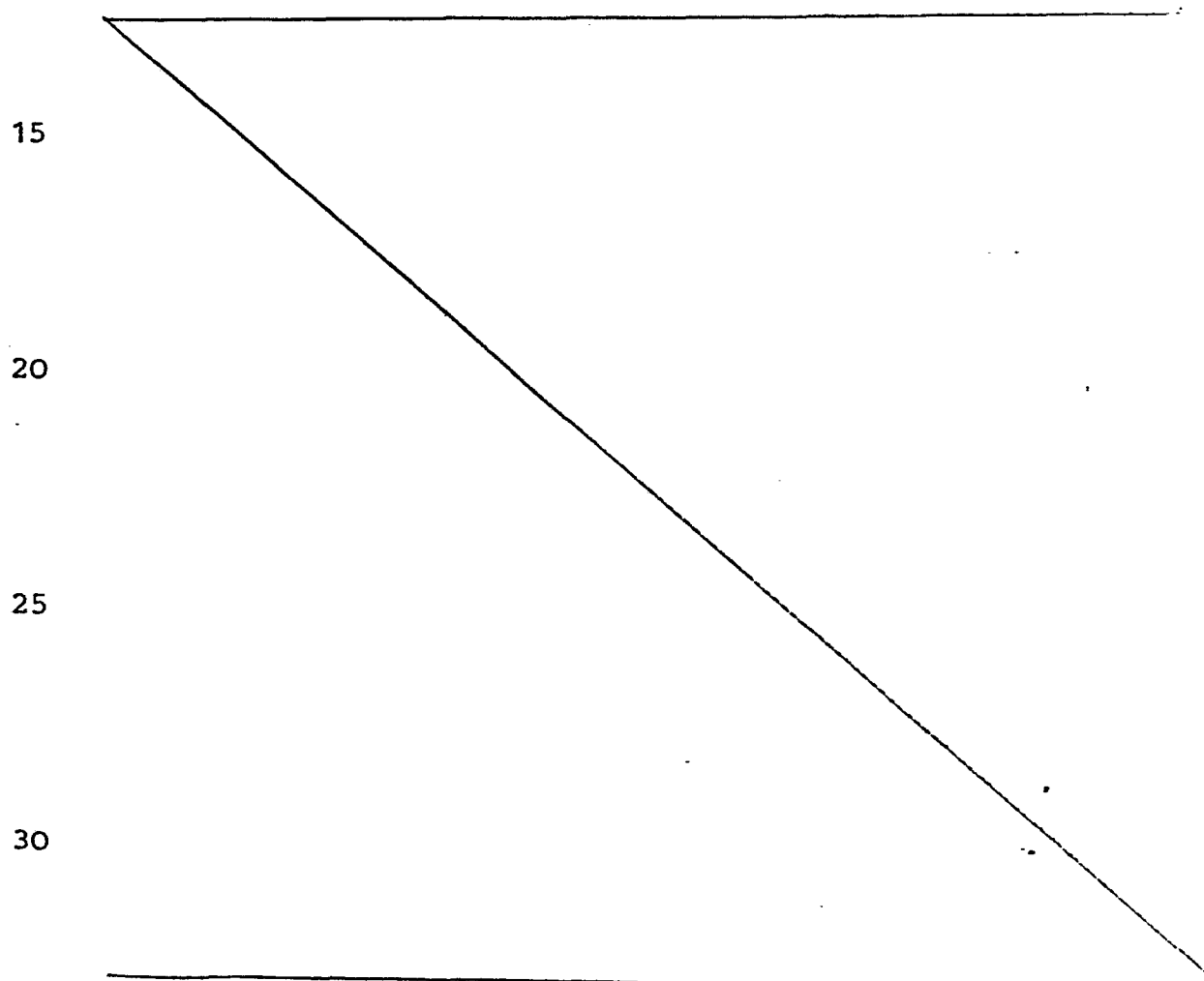
5 aus oxidischen Komponenten der Platinmetalle und weisen eine Schichtdicke von einigen Mikrometern auf. Jedoch lassen sich die chemische Zusammensetzung des Überzuges sowie dessen Dicke in weiten Grenzen variieren, ohne dass die für die Ausbildung der nichthaftenden Verbindungsschicht
10 notwendige Festkörperdiffusion von Kationen und/oder Anionen durch die noch vorhandene Beschichtung, insbesondere bei verbrauchten Überzügen, insbesondere bei höheren Temperaturen behindert wäre.

15 Bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Bildung von Oxiden, Carbiden, Nitriden, Hydriden bzw. Kombinationen hiervon, besonders vorteilhaft.

Im allgemeinen wird die Bildung der nichthaftenden Zwischen-
20 schicht zwischen Überzug und metallischem Substrat dadurch erreicht, dass die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 400 bis 900°C durchgeführt wird. Insbesondere wird die thermische Behandlung in einer Gasatmosphäre mit zumindest einem Anteil an sauerstoff-, kohlenstoff-,
25 stickstoff- oder wasserstoffliefernder Komponente oder einem Gemisch hiervon - je nach der gewünschten Verbindung - durchgeführt. Diese kann bei Blechen auch aus mehreren Zyklen bestehen. Zur Optimierung der Bedingungen bedarf es für jede neue Kombination von metallischem
30 Untergrund und Schutzüberzug zweckmässig einiger gezielter Tests, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme thermogravimetrischer und differentialthermoanalytischer Untersuchungen,

da die vorhandene Literatur sich primär auf die Verbindungsbildung ungeschützter Metalle bezieht. Durch die behinderte Diffusion durch die Schutzschicht bilden sich z.B. in der Zwischenschicht leicht unterstöchiometrische Verbindungen, z.B. Oxide, die auf der blanken
5 Metalloberfläche unter wesentlich anderen Bedingungen, etwa unter sehr stark vermindertem Gaspartialdruck, entstehen können.

- 10 Im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens ist es, wie bereits vorstehend angeführt, bevorzugt,



dass die thermische Behandlung in einer Gasatmosphäre mit zumindest einem Anteil an sauerstoff-, kohlenstoff-, stickstoff- oder wasserstoffliefernder Komponente, oder einem Gemisch hiervon, je nach gewünschter nichthaftender Verbindung, durchgeführt wird. Als sauerstoffliefernde Komponente können beispielsweise Luft oder Gemische mit einem niedrigeren Sauerstoffanteil herangezogen werden. Da die Diffusion des Gases durch die abzutragende Schutzschicht häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, bringt im allgemeinen eine Erhöhung des Sauerstoffanteils in dem Gas keinen speziellen Vorteil. Als kohlenstoffliefernde Komponente kann z.B. eine Atmosphäre, die Kohlenwasserstoffe enthält, dienen. Als stickstoff- oder wasserstoffliefernde Komponente können primär Stickstoff, dessen Wasserstoffverbindungen bzw. Wasserstoff herangezogen werden. Je nach Durchführung der Reaktionsbedingungen kann es manchmal zweckmässig sein, der Gasatmosphäre zusätzlich einen Anteil an, unter Behandlungsbedingungen inertem Gas zuzumischen. Als solches inertes Gas können z.B. Edelgase, bevorzugt Argon, etc., angesehen werden.

Für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist es besonders bevorzugt, vor der thermischen Behandlung eine Vortrocknungsstufe vorzuschalten. Die Vortrocknung kann insbesondere im Bereich von 130 bis 250°C durchgeführt werden.

Bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung der nichthaftenden Metallverbindung ist es häufig bevorzugt, niedrige Temperaturbereiche sowohl bei der Aufheizphase als auch bei der Abkühlungsphase recht rasch zu durchlaufen und bei der Reaktionstemperatur, bei

der die Bildung der nichthaftenden Metallverbindung erfolgt, nur für einen kurzen Zeitraum, häufig unter 1 Stunde, manchmal bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Minuten für Bleche, und beim Einsatz eines sehr reaktiven Gases sogar noch
5 bei kürzerer Reaktionszeit zu halten. Für die Behandlung von Elektroden als Drahtroste sind Behandlungszeiten unter 15 Minuten bevorzugt. Wenngleich sich diese Zeitangaben primär auf die Behandlung von Titankernen beziehen, so ist es doch für den Fachmann aufgrund orientierender Versuche leicht
10 möglich, die optimalen Temperatur- und Zeitbedingungen bei anderen Ventilmetallen leicht zu ermitteln. Es ist offensichtlich, dass die Temperatur- und Zeitbedingungen im gewissen Rahmen, je nach Art und insbesondere Detailgeometrie der Elektrodenkonstruktion, Dicke des abzutragenden Überzuges, Art
15 des eingesetzten Reaktionsgases und dessen Druck im gewissen Umfang variieren können.

Bei der Behandlung von Elektroden, wie sie bei der wässrigen Chloralkalielektrolyse häufig Verwendung finden, d.h. von
20 Elektroden, die auf einem Ventilmetallkern eine Beschichtung aus Platinmetall bzw. Verbindungen oder Gemische hiervon enthalten, ist es häufig günstig, zur Herstellung der gewünschten Verbindungen im Bereich von 700 bis 870°C in Gasatmosphäre zu halten, wobei sich diese Bedingungen insbesondere
25 für die Herstellung von Oxiden, beispielsweise durch Behandlung in Luft, bewährt haben.

Es ist aber auch möglich, die thermische Behandlung zur Erzeugung eines nichthaftenden Oxides, z.B. bei einer oberhalb 650°C liegenden Temperatur in nichtoxidierender Salzschmelze durch anodische Oxidation durchzuführen.
30

Das erfindungsgemäße Verfahren findet seine bevorzugte Anwendung zur Entfernung desaktivierter Schutzüberzüge von

Elektroden mit einem Kern aus Ventilmetall oder einer Ventilmetallegierung und insbesondere aus Titan bzw. Legierungen hiervon. Das Verfahren lässt sich besonders günstig auch auf solche Elektroden anwenden, bei denen die aktive Beschichtung tragenden Teile aus Streckmetall, Draht oder Stäben eines maximalen Durchmessers unter 1 cm bestehen. Bei derartigen Elektrodenkonstruktionen, die häufig bei der wässrigen Chloralkalielektrolyse ihren Einsatz finden, ist es häufig besonders günstig, wenn die thermische Behandlung zwischen 800 und 870°C in Luft während eines Zeitraums von weniger als 15 Minuten durchgeführt wird, wobei dieser Temperaturbereich durch sehr rasches Aufheizen der Elektrode sehr rasch erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch auf Elektrodenbleche, die die aktive Beschichtung tragen, anwendbar. In diesem Fall ist es besonders günstig, wenn die Bleche bei einer Temperatur zwischen etwa 600 bis 700°C während eines Zeitraums von mehr als 20 Minuten, vorzugsweise in Luft, behandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und dessen Anwendung ist nachstehend im Hinblick auf die bevorzugte Bildung von Oxiden weiter erläutert. Diese Ausführungen gelten zum Teil sinngemäss auch für die Herstellung von anderen nichthaftenden Metallverbindungen bzw. kann aufgrund dieser konkreten Angaben eine sinngemässe Übertragung für den Fachmann, gegebenenfalls unter Durchführung einiger einfacher orientierender Versuche, leicht erfolgen.

Überraschenderweise kann auch die Formgebung des metallischen Grundkörpers eine wesentliche Rolle bei der Festlegung der Reaktionsbedingungen spielen. Zum Beispiel kann man auf einem beschichteten Titanformkörper flächig-planärer Ausbildung ein nichthaftendes Oxid dadurch erzeugen, dass man ihn einer Temperaturbehandlung bei 650 bis 700°C an

Luft aussetzt. Es bildet sich dabei ein weisses Titanoxid, das beim Abkühlen des Formkörpers leicht abblättert und abspringt. Wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen jedoch beschichtetes Rundmaterial behandelt, etwa Draht von 3 bis 5 mm Durchmesser, so haftet das als Zwischenschicht gebildete Titanoxid fest auf dem Untergrund und lässt sich durch Bürsten mit Drahtbürsten oder ähnlichen Verfahren kaum entfernen. Auch längere Reaktionszeiten, Thermoschockbehandlung und Erhöhung der Reaktionstemperatur bis in die Nähe von 750°C bringen keine vollständige Ablösung der Beschichtung von dem Untergrund. Dieses Phänomen lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass das in dem genannten Temperaturbereich gebildete Oxid aufgrund des Pilling-Bedworth-Prinzips, also wegen seines grösseren Volumens, bei radialem Wachstum auf Rundmaterial ohne Spannung aufwächst, da linear proportional zur Schichtdicke des wachsenden Oxides, $r + \Delta r$, sich auch die zum Aufwachsen zur Verfügung stehende Fläche, $2\pi(r + \Delta r) \cdot h$, vergrössert.

Die Beseitigung von verbrauchten Überzügen von Drähten mit einem Durchmesser unter 1 cm bzw. von Streckmetall mit Stegbreite und Steghöhe unter 0,5 cm ist jedoch von besonderer Bedeutung, da in technischen Elektrolysen eingesetzte aktivierte Metallanoden sich überwiegend folgenden zwei Konstruktionstypen zuordnen lassen:

(a) Bei Anoden für Horizontalzellen wird die eigentliche Anodenfläche aus parallelen Titandrähten von etwa 3 bis 5 mm Durchmesser gebildet, die im Abstand von wenigen mm auf ein Stromverteilungssystem aus mehreren massiven Titanstegen aufgeschweisst sind (Schmetterling). Die Stromzuführung erfolgt durch einen Kupferstab, der in den Schmetterling eingeschraubt wird und gegen den Angriff des Chlors

durch eine aufgeschweisste Titanhülse geschützt ist.

- (b) Für die Alkalichloridelektrolyse nach dem Diaphragma- bzw. Membran-Verfahren verwendet man Kastenanoden mit äusseren Abmessungen von ca. 0,5 bis 2 m Kantenlänge und einer Tiefe von einigen Zentimetern. Die Korbwände bestehen aus gewalztem oder ungewalztem edelmetallbeschichteten Streckmetall mit Steghöhe und Stegbreite von meist 0,5 bis 3 mm. Zur Stromzuführung wird ein titanplattierter Kupferstab an die Korbwände angeschweisst (vgl. Themaheft "Chloralkali-Elektrolyse" von "Chemie-Ingenieur-Technik", 47. Jahrgang 1975, Heft 4, insbesondere Seite 126, Abb. 1 und 4).
- Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich auch Metallanoden in den oben beschriebenen Ausführungsformen, deren aktivierte Fläche im wesentlichen aus Drähten, Stäben oder Streckmetall besteht, nach dem erfindungsgemässen Verfahren entcoaten lassen.
- Es bedarf dazu einer sehr gezielten thermischen Behandlung, wobei die Titananoden mit der verbrauchten Beschichtung bei 800 bis 860°C etwa 5 bis 10 Minuten, vorzugsweise 7 bis 8 Minuten, gehalten werden. Dabei entsteht in der Zwischenschicht ein sehr feines schwarzes, röntgenamorphes, unterstöchiometrisches Titanoxid. Beim Abkühlen platzt die Beschichtung leicht ab. Bei komplizierten Konstruktionen können alle Beschichtungsreste leicht durch Bürsten oder durch Druckluft (ohne Strahlmittel) entfernt werden.
- Im allgemeinen kann es für die Bildung der erfindungsgemässen nichthaftenden, oxidischen Zwischenschichten wesentlich sein, dass folgende Parameter eingehalten werden:

Die Proben sollten vorgetrocknet werden, da Spuren von Wasser die Bildung festhaftender Verbindungs- und insbesondere Oxidhäute begünstigen.

- 5 Die durch orientierende Versuche ermitteltengünstigen Temperaturbereiche sollten sehr genau eingehalten werden, damit sich eine bestimmte Verbindung, wie Oxid, bildet. Insbesondere sollten die niedrigen Temperaturbereiche dann sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen sehr schnell
- 10 durchfahren werden, wenn sich in ihnen eine haftende Verbindung bilden kann. Weiterhin darf eine bestimmte Behandlungsdauer nicht überschritten werden, damit sich z.B. nicht eine nichthaftende unterstöchiometrische Verbindung in eine auf der Metalloberfläche haftende Verbindung hoher
- 15 Oxidationsstufen umwandelt. Dies gilt insbesondere bei Herstellung von Oxiden. Allgemein sind kurze Reaktionszeiten anzustreben, damit die Zwischenschicht nicht unnötig dick wird.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren weist den beträchtlichen Vorteil auf, dass der Abtrag der desaktivierten Beschichtung auch bei komplizierten Konstruktionen sehr gleichmäßig, vollständig und leicht zu steuern ist. Die erhaltene neue Oberfläche der Trägerkonstruktion kann ohne weitere
- 25 Verfahrensschritte, wie Beizen, Einfetten, Spülen, usw., direkt neu beschichtet werden. Dabei haften die neuen Überzüge ebenso fest wie die Erstbeschichtung und sie haben dieselben günstigen elektrochemischen Eigenschaften. Das Verfahren ist sehr wenig personal-, zeit- und kostenintensiv.
- 30 Weiterhin fällt die desaktivierte alte Beschichtung in reiner Form an, so dass die Rückgewinnung der noch erhaltenen, wertvollen Edelmetalle ohne umständliche Anreicherung

aus stark schleissenden Strahlmitteln oder aggressiven Salzschnmelzen und Beizen leicht möglich ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einiger Ausführungs-
5 beispiele illustriert:

Beispiel 1

10

Ein Titanblech, 860 x 420 x 3 mm, wurde mit einer edelme-
tallhaltigen, speziell für die Chloratelektrolyse geeigne-
ten Beschichtung einer Schichtdicke von 15 μm versehen.

15

Das Blech wurde 3 Jahre in einer technischen Chloratelektro-
lyse eingesetzt. Das Restcoating hatte aufgrund von Gammaskop-
untersuchungen noch eine durchschnittliche Schichtdicke von
10 μm . Das Blech wurde 20 Minuten bei 175°C vorgetrocknet,
dann in einem vorgeheizten Ofen 40 Minuten auf 650°C gehalten,
dann sofort herausgenommen und durch die Raumluft abgekühlt.

20

Das Coating liess sich in grossen Stücken abheben. Es
hatte auf seiner Unterseite eine weisse Oxidhaut, die sich
durch 20-stündiges Einweichen in einem HF/HNO₃-Gemisch von
der ursprünglichen schwarzen Beschichtung abheben liess. Die
Metalloberfläche war metallisch blank. Rasterelektronen-
25 mikroskopische Aufnahmen der Metalloberfläche zeigen hexago-
nale gestufte Vertiefungen mit klarer Stufenbildung parallel
zu den 001-Flächen. Die Rückseite der Oxidhaut zeigte Auf-
wachsungen, die in die Vertiefungen der Metalloberflächen
passen. Sie haben jedoch keinen klaren kristallinen Habitus.

30

Das Blech wurde vor dem Wiederbeschichten nicht mehr ge-
beizt, sondern nur entfettet. Die neue Beschichtung haftete

ausgezeichnet an und hatte bessere elektrochemische Werte als zuvor.

5

Beispiel 2

Eine Titananode mit einer wirksamen Anodenfläche von 420 x 495 mm, bestehend aus Titandrähten von 4 mm Durchmesser, die parallel im Abstand von 3 mm auf die Stromverteilungskonstruktion aufgeschweisst wurden, wurde mit einer für die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren geeigneten Beschichtung versehen und 24 Monate in einer technischen Elektrolyse eingesetzt. Sie wurde bei 10 200°C während 45 Minuten vorgetrocknet, dann sofort in einen auf 860°C vorgeheizten Ofen gebracht und 10 Minuten bei 830°C gehalten. Die Anode wurde an der Luft bei Raumtemperatur abgekühlt. Nach dieser Behandlung liess sich das Coating in grossen Stücken abheben. Die in den Winkeln der 15 Konstruktion hängenden Beschichtungsreste wurden abgebürstet. Stellenweise war die sonst blanke Metalloberfläche mit feinem schwarzen Oxidpulver bedeckt, das beim normalen Entfettungsverfahren abgespült wurde. Daraufhin wurde die Titankonstruktion wieder beschichtet, die hiernach 20 wieder in einer technischen Elektrolyse eingesetzt werden konnte. 25

30

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtragung elektrokatalytisch wirksamer Schutzüberzüge von Elektroden mit Metallkern, dadurch
5 g e k e n n z e i c h n e t , dass durch gezielte thermische Behandlung eine zwischen dem Schutzüberzug und der Trägerkonstruktion befindliche, nichthaftende Zwischenschicht einer Verbindung des Trägermetalls erzeugt wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass als nichthaftende Verbindung des Trägermetalls ein Oxid, Carbid, Nitrid oder Hydrid erzeugt wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die thermische Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900°C durchgeführt wird.
20
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die thermische Behandlung in einer Gasatmosphäre mit
25 zumindest einem Anteil an sauerstoff-, kohlenstoff-, stickstoff- oder wasserstoffliefernder Komponente oder einem Gemisch hiervon - je nach der gewünschten Verbindung - durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n -
30 z e i c h n e t , dass die Gasatmosphäre einen Anteil an unter Behandlungsbedingungen inertem Gas enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die O₂-liefernde Komponente
Luft oder ein Gas mit niedrigerem Anteil an O₂ und die
kohlenstoffliefernde Komponente ein Kohlenwasserstoff-
gas darstellt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass
der thermischen Behandlung eine Vortrocknungsstufe, ins-
besondere im Bereich von 130 bis 250°C, vorgeschaltet
ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass
die thermische Behandlung in einem raschen Durchlaufen
niedriger Temperaturbereiche und einem kurzen Halten
bei höherer Temperatur besteht.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass das Hal-
ten bei höherer Temperatur bei etwa 700 bis 870°C in
Gasatmosphäre und insbesondere Luft durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die ther-
mische Behandlung zur Erzeugung eines nichthaftenden
Oxids bei einer oberhalb 650°C liegenden Temperatur in
nichtoxidierender Salzschnmelze durch anodische Oxidation
durchgeführt wird.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der
vorhergehenden Ansprüche zur Entfernung desaktivierter
Schutzüberzüge von Elektroden mit einem Kern aus Ventil-
metall oder einer Ventilmetallegierung und insbesondere
Titan.
5
12. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 11 auf Titanelek-
troden, deren die aktive Beschichtung tragenden Teile
aus Streckmetall, Draht oder Stäben eines maximalen
Durchmessers unter 1 cm bestehen.
10
13. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 12, wobei die
thermische Behandlung zwischen 750 und 870°C an der Luft
während eines Zeitraums von weniger als 15 Minuten
durchgeführt wird.
15
14. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 11 auf Titan-
elektroden, deren die aktive Beschichtung tragende
Teile aus Blechen bestehen.
20
15. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 14, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , dass die Bleche bei
einer Temperatur zwischen etwa 600 bis 700°C während
eines Zeitraums von mehr als 20 Minuten, vorzugsweise
in Luft, behandelt werden.
25
- 30



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	AT - B - 314 928 (MARSTON EXCELSIOR LIMITED) * Patentanspruch 1; Seite 2 * --	1,2	C 25 B 11/06 C 25 D 17/10
A	DE - B2 - 2 113 795 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) * Patentansprüche 1-3 * ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 B C 25 D
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument 8. Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 06-11-1981	Prüfer HEIN