



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I674332 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：104116952

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C23C18/16 (2006.01)** **C23C18/54 (2006.01)**
C25D1/00 (2006.01) **C25D5/00 (2006.01)**
C25D13/10 (2006.01) **C25D15/02 (2006.01)**
C25D21/02 (2006.01) **C25D21/10 (2006.01)**
C25D21/14 (2006.01)

(30)優先權：2014/05/27 美國 62/003,341

(71)申請人：紐西蘭商奧克蘭聯合服務公司(紐西蘭) AUCKLAND UNISERVICES LIMITED (NZ)

紐西蘭

(72)發明人：胡泊 HU, BO (CN)；熊超 XIONG, CHAO (CN)；高 唯 GAO, WEI (NZ)；王宇鑫 WANG, YUXIN (CN)；舒心 SHU, XIN (CN)；魏尚海 WEI, SHANGHAI (CN)；加茲歐夫 索歐爾 GHAZIOF, SOROOR (IR)；鄭 思琳 TAY, SEE LENG (MY)；鞠穎 JU, YING (CN)；夏瑞菲 馬齊 SHARIFI, MARZIEH (IR)；古迪 克里斯多夫 W GOODE, CHRISTOPHER W. (AU)；斯拉特 葛連 SLATER, GLEN (NZ)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

CN 102575367A

審查人員：王安邦

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：40 共 115 頁

(54)名稱

於基材上產生金屬—陶瓷覆層之鍍覆或塗覆方法

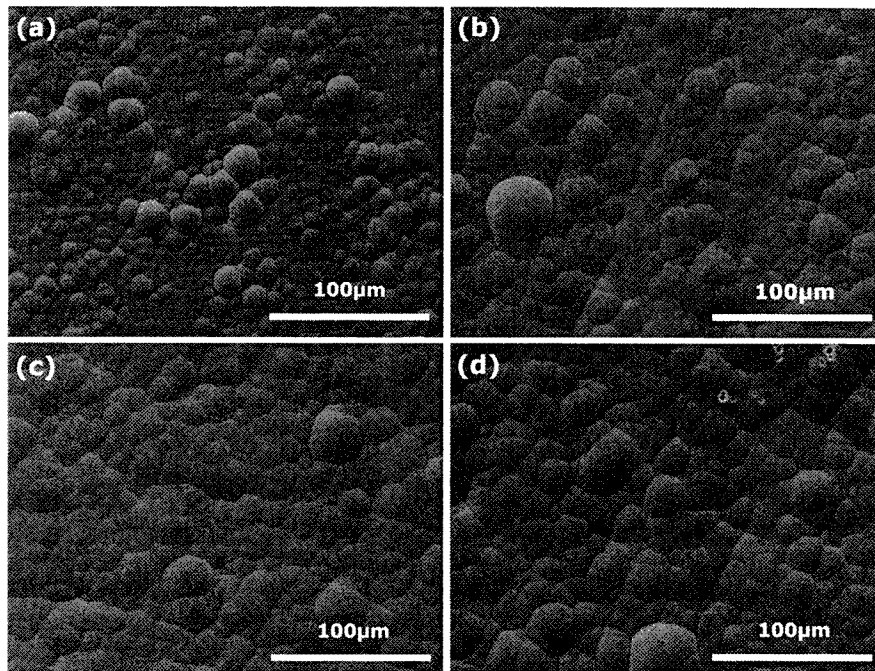
(57)摘要

提供於一基材上產生一金屬-陶瓷複合覆層之一種鍍覆或塗覆方法。該方法包含添加一陶瓷相之溶膠至一鍍覆溶液或電解液，並控制該鍍覆溶液或電解液之 pH 值、混合度、及/或溫度。亦提供一種包含一基材及位於該基材上之一金屬-陶瓷複合覆層之物品或表面，該金屬-陶瓷複合覆層包含具有平均直徑為 1 奈米至 100 奈米之分散非晶體陶瓷粒子之一陶瓷相。

A plating or coating method for producing a metal-ceramic composite coating on a substrate is provided. The method comprises adding a sol of a ceramic phase to a plating solution or electrolyte and controlling the pH, degree of mixing, and/or temperature of the plating solution or electrolyte. An item or surface comprising a substrate and a metal-ceramic composite coating on the substrate, the metal-ceramic composite coating comprising a ceramic phase of dispersed amorphous ceramic particles having an average diameter of from 1 to 100 nm is also provided.

指定代表圖：

第 1 圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

於基材上產生金屬-陶瓷覆層之鍍覆或塗覆方法 / PLATING OR COATING METHOD FOR PRODUCING METAL-CERAMIC COATING ON A SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種於一基材上產生一金屬-陶瓷複合覆層之經改善鍍覆或塗覆方法。

【先前技術】

【0002】 在電鍍覆（有時稱為電沈積）中，將形成一陰極之欲進行金屬鍍覆之一導電物品及一陽極浸漬於含有一或多種溶解金屬鹽之電解液中。一電池或整流器供應直流電。在一種方法中，陽極係由鍍覆金屬構成且該陽極之金屬經氧化並溶解於電解液中。在陰極處，溶解之金屬離子經還原並鍍覆於該陰極/物品上。在另一方法中，陽極係不可消耗的且鍍覆金屬之離子係提供於電解液中且必須週期性地補充。

【0003】 無電鍍覆或沈積係一非流電鍍覆或塗覆方法，其中存於水溶液中之一還原劑、通常次磷酸鈉還原溶液中來自陽極之鍍覆金屬的金屬離子，該等金屬離子沈積於該陰極/物品上。無電鍍覆可用於沈積一鍍（例如Ni-P或Ni-B）之覆層於一基材上，該基材可為一金屬或塑膠基材。

【0004】 通常實施一物品或表面之鍍覆或塗覆以將一期望性質提供至原本缺少彼性質之一表面或物品，或以改善一性質，例如，耐磨損性或

耐磨性、耐腐蝕性、或一特定外觀。

【0005】 本發明之一目的係提供一種經改善之鍍覆或塗覆方法，或至少為公眾提供一有用選擇。

【發明內容】

【0006】 在廣義上，在一個態樣中，本發明包含一種於一基材上產生一金屬-陶瓷複合覆層之鍍覆或塗覆方法，該方法包含：添加一陶瓷相之溶膠至一鍍覆溶液或電解液，並控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、混合度（degree of mixing）、及/或溫度。

【0007】 在另一態樣中，本發明包含藉由本文所述或所定義之本發明之一鍍覆或塗覆方法鍍覆或塗覆之一物品或表面。

【0008】 在另一態樣中，本發明包含一種包含一基材及位於該基材上之一金屬-陶瓷複合覆層之物品或表面，該金屬-陶瓷複合覆層包含具有平均直徑為1奈米至100奈米之分散非晶體陶瓷粒子之一陶瓷相。

【0009】 以下實施例適用於以上態樣中之任一者。

【0010】 在一個實施例中，控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、混合度、或溫度。在一個實施例中，控制該鍍覆溶液或電解液之pH值及混合度；pH值及溫度；或混合度及溫度。在一個實施例中，控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、混合度、及溫度。

【0011】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得陶瓷相之奈米粒子直接形成於該基材上或該基材處。

【0012】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得

該金屬-陶瓷覆層以一主要為晶體之結構形成於該基材上。在一個實施例中，除該陶瓷相以外，該金屬-陶瓷覆層實質上為晶體。

【0013】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，以實質上避免在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之奈米粒子或微米粒子的形成、及/或該陶瓷相之粒子的積聚。

【0014】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，以減少（相較於其中pH值、混合度、及/或溫度均未受控制之一對應鍍覆或塗覆方法）或防止在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之可見粒子及/或積聚體（agglomerate）之沉澱。

【0015】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，以減少（相較於其中pH值、混合度、及/或溫度均未受控制之一對應鍍覆或塗覆方法）或防止在該鍍覆溶液或電解液中具有平均直徑大於100奈米、大於50奈米、大於30奈米、大於25奈米、大於20奈米、或大於15奈米的該陶瓷相之粒子及/或粒子積聚體之形成。

【0016】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得在該鍍覆溶液或電解液中該陶瓷相之粒子的平均直徑係小於約2奈米或小於約1奈米。

【0017】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，以在該鍍覆溶液或電解液中提供陶瓷相之粒子，該等粒子在無混合之情形下及/或在溫度低於溶膠添加至鍍覆溶液或電解液所處之溫度下在該鍍覆溶液或電解液中保持懸浮。

【0018】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得

具有以下平均直徑的陶瓷相之非晶體粒子併入至金屬-陶瓷複合覆層中：約1奈米至約100奈米、約3奈米至約100奈米、約1奈米至約50奈米、約3奈米至約50奈米、約1奈米至約30奈米、約3奈米至約30奈米、約1奈米至約25奈米、約3奈米至約25奈米、約1奈米至約20奈米、約3奈米至約20奈米、約1奈米至約12奈米、或約3奈米至約12奈米。

【0019】 在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得該陶瓷相之非晶體粒子分散於整個該金屬-陶瓷複合覆層中。在一個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得該陶瓷相之非晶體粒子實質上均勻地分散於整個該金屬-陶瓷覆層中。

【0020】 在一個實施例中，在將溶膠添加至鍍覆溶液或電解液之前、期間、或之後，控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值。在一個實施例中，在添加該溶膠期間控制該pH值。在一個實施例中，在鍍覆或塗覆期間控制該pH值。

【0021】 在一個實施例中，監測該鍍覆溶液或電解液之該pH值。在一個實施例中，在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間監測該pH值。在一個實施例中，該pH值係藉由比色法或電測法監測。在一個實施例中，該pH值係使用一pH計監測。

【0022】 在一個實施例中，在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該pH值維持於一預定pH範圍內。在一個實施例中，預定pH範圍係小於約1、小於約0.9、小於約0.8、小於約0.7、小於約0.6、小於約0.5、小於約0.4、小於約0.3、或小於約0.2 pH單位。在一個實施例中，該預定pH範圍適用於利用金屬-陶瓷複合覆層來鍍覆或塗覆該基材。

【0023】 在一個實施例中，在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，pH值維持於一預定pH範圍內，其中該預定pH範圍適用於利用金屬-陶瓷複合覆層來鍍覆或塗覆該基材且有效的實質上避免陶瓷相之奈米粒子或微米粒子之形成、及/或陶瓷相之粒子之積聚。

【0024】 在一個實施例中，在添加溶膠之前、期間、或之後調整該鍍覆溶液或電解液之該pH值。在一個實施例中，在添加溶膠之前或期間調整該鍍覆溶液或電解液之該pH值。在一個實施例中，在添加溶膠期間調整該pH值。

【0025】 在一個實施例中，在添加溶膠之前或期間調整鍍覆溶液之pH值，使得在添加該溶膠期間，該鍍覆溶液或電解液之pH值係維持在預定pH範圍內。

【0026】 在一個實施例中，該pH值係藉由添加酸或鹼調整。在一個實施例中，該酸或鹼係有機或無機酸或鹼。

【0027】 在一個實施例中，在添加該溶膠期間，該鍍覆溶液或電解液之pH值係維持在小於約8、小於約7、小於約6、小於約5、小於約4、小於約3、或小於約2之pH值。

【0028】 在一個實施例中，pH值係為約2至約7、約2至約6、約2至約5、約2至約4、約3至約7、約3至約6、約3至約5、約4至約7、約4至約6、約5至約7、或約5至約6。在另一實施例中，pH值係為約7至約14、8至14、9至14、10至14、11至14、12至14、8至13.5、9至13.5、10至13.5、11至13.5、11.5至13.5、8至13、9至13、10至13、11至13、11.5至13、或12至13。

【0029】 在一個實施例中，在該基材之鍍覆或塗覆期間，控制該鍍覆

溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度。在一個實施例中，在該基材之鍍覆或塗覆期間，控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值。

【0030】 在一個實施例中，該方法更包含控制該鍍覆溶液或電解液中之溶膠添加速率。

【0031】 在一個實施例中，該方法包含將一陶瓷相作為一溶膠以足夠低而使該陶瓷相之奈米粒子直接形成於該基材上或該基材處之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0032】 在另一實施例中，該方法包含將一陶瓷相作為一溶膠，以足夠低而使金屬-陶瓷覆層以一主要為晶體之結構形成於該基材上之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0033】 在另一實施例中，該方法包含將一陶瓷相作為一溶膠以足夠低以實質上避免在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之奈米粒子之形成、及/或陶瓷相之粒子之積聚之量添加至鍍覆溶液。

【0034】 在某些實施例中，在實施鍍覆或塗覆的同時且以一受控之溶膠添加速率添加溶膠，該溶膠添加速率足夠低而使陶瓷相之奈米粒子直接形成於該基材上或該基材處及/或該金屬-陶瓷覆層以一主要為晶體之結構形成於該基材上及/或以實質上避免在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之奈米粒子之形成、及/或陶瓷相之粒子之積聚。在其中在鍍覆期間溶膠係以一受控之緩慢速率添加至鍍覆溶液之該等實施例中，具有溶膠濃度為20克至250克或更佳地25克至150克陶瓷相/每升溶膠之一溶膠可以30毫升至250毫升或更佳地100毫升至150毫升溶膠/每升鍍覆溶液之一速率添加至該鍍覆溶液，且溶膠可以在範圍0.001毫升至0.1毫升或更佳地0.005毫升至0.02毫升/秒中

之一速率添加。

【0035】 在其他實施例中，溶膠係在實施鍍覆或塗覆之前添加。該溶膠係以低量添加，使得陶瓷相之奈米粒子直接形成於該基材上或該基材處及/或該金屬-陶瓷覆層以一主要為晶體之結構形成於該基材上及/或以實質上避免在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之奈米粒子之形成、及/或陶瓷相之粒子之積聚。在其中該溶膠係在鍍覆之前添加至該鍍覆溶液之該等實施例中，具有溶膠濃度為20克至250克或更佳地25克至150克陶瓷相/每升溶膠之一溶膠可以0.5毫升至100毫升或更佳地1.25毫升至25毫升溶膠/每升鍍覆溶液之一比率添加至該鍍覆溶液。

【0036】 在其他實施例中，溶膠可在鍍覆或塗覆之前及期間添加。

【0037】 在一些實施例中，溶膠係以約0.06毫升至約250毫升/升鍍覆溶液或電解液/分鐘之一速率添加至該鍍覆溶液或電解液。在一些實施例中，溶膠係以約1毫升至約250毫升/升鍍覆溶液或電解液/分鐘之一速率添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0038】 在一個實施例中，該溶膠具有一濃度，使得該溶膠實質上不含該陶瓷相之可見積聚體。在一個實施例中，該溶膠實質上不含具有平均直徑大於2奈米之陶瓷相的粒子。

【0039】 在一個實施例中，該方法包含該溶膠以0.5毫升至250毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。

【0040】 在一個實施例中，該溶膠係以30毫升至250毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。在一個實施例中，該溶膠係以100毫升至150毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。

【0041】 在一個實施例中，該方法包含該溶膠以0.5毫升至100毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一比率添加。在一個實施例中，該方法包含該溶膠以1.25毫升至25毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一比率添加。

【0042】 在某些實施例中，該溶膠係以約1.25毫升至約50毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。

【0043】 在一個實施例中，該溶膠係水性的。在一個實施例中，該水性溶膠包含至少約75%、80%、85%、或90%水。

【0044】 在一替代實施例中，該溶膠係有機的。在一個實施例中，該有機溶膠包含在鍍覆或塗覆條件下無反應性之一非質子性或質子性有機溶劑。在一個實施例中，該有機溶劑係為醇或酮。在一個實施例中，該有機溶劑包含乙醇。在一個實施例中，該有機溶膠包含至少約60%、65%、70%、75%、80%、或85%有機溶劑。在一個實施例中，該方法包含在添加該溶膠至鍍覆溶液或電解液之後，自該鍍覆溶液或電解液移除有機溶劑。在一些實施例中，該有機溶劑係在添加溶膠及/或鍍覆或塗覆期間及/或之後週期性地自該鍍覆溶液或電解液移除。

【0045】 在一個實施例中，該方法包含在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前或之後，於該基材上產生至少一個額外覆層。

【0046】 在一個實施例中，該陶瓷相係為一金屬或類金屬 (metalloid) 之一單一或混合氧化物、碳化物、或氮化物、或其中任意二或更多者之一組合。

【0047】 在一個實施例中，該陶瓷相係為選自週期表之第3至第12族之第5至第7週期、第13族之第2至第6週期、第14族之第3至第6週期、及第

15族之第4至第6週期之一金屬或類金屬之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物、或其中任意二或更多者之一組合。

【0048】 在某些實施例中，該陶瓷相係為Ti、W、Si、Zr、Al、Y、Cr、Fe、Pb、Co、或稀土元素之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物。

【0049】 在一個實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、SiO₂、CeO₂、或ZnO。在某些實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、或SiC。在某些實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、AlO₂、ZrO₂、或SiC。

【0050】 在一個實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含選自第3族之第5至第6週期、第4至第12族之第5至第7週期、第13族之第3至第6週期、及第14及第15族之第4至第6週期之一金屬或類金屬、或其中任意二或更多者之一合金。

【0051】 在一個實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含選自Zn、Cd、Cu、Ni、Cr、Sn、Au、Ag、Pb、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Fe、Co、In、As、Sb、Bi、Mn、Re、Al、Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、W、及Mo之一金屬或類金屬、或其中任意二或更多者之一合金。

【0052】 在某些實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

【0053】 在某些實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Cr、Cu、Ag、Au、或Pd。

【0054】 在某些實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Cu、Ag、Au、或Pd。

【0055】 在某些實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含Au-Ni、Ni-Co、Ni-P、Ni-B、或Ni-Zn。在某些實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含Au-Ni、Ni-Co、或Ni-Zn。在某些實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni-Co或Ni-Zn。

【0056】 在某些實施例中，該陶瓷相包含Ti、W、Si、Zr、Al、Y、Cr、Fe、Pb、Co、或稀土元素之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物；且除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

【0057】 在某些實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、SiO₂、CeO₂、或ZnO；且除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

【0058】 在某些實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、Al₂O₃、或ZrO₂；且除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

【0059】 在某些實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、Al₂O₃、或ZrO₂；且除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

【0060】 在某些實施例中，該陶瓷相包含TiO₂、Al₂O₃、或ZrO₂；且除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Cu、

Zn、Ag、或Au。

【0061】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂、Ni-Co-TiO₂、Ni-Zn-Al₂O₃、Ni-P-TiO₂、Ni-B-TiO₂、Cu-TiO₂、Ni-P-ZrO₂、Ni-TiO₂、Au-TiO₂、Ag-TiO₂、Cu-ZrO₂、或Cu-Al₂O₃。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂、Ni-Co-TiO₂、Ni-Zn-Al₂O₃、Ni-P-TiO₂、Ni-B-TiO₂、Cu-TiO₂、Ni-P-ZrO₂、Ni-TiO₂、Au-TiO₂、Cu-ZrO₂、或Cu-Al₂O₃。

【0062】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂、Ni-Co-TiO₂、Ni-Zn-Al₂O₃、Ni-B-TiO₂、Ni-P-ZrO₂、或Ag-TiO₂。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂、Ni-Co-TiO₂、Ni-Zn-Al₂O₃、Ni-B-TiO₂、或Ni-P-ZrO₂。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂、Ni-Co-TiO₂、Ni-Zn-Al₂O₃、或Ni-B-TiO₂。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂、Ni-Co-TiO₂、或Ni-Zn-Al₂O₃。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-Co-TiO₂或Ni-Zn-Al₂O₃。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ag-TiO₂。

【0063】 在一個實施例中，該方法包含在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前於該基材上產生至少一個額外覆層。

【0064】 在某些實施例中，該方法包含在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前或之後，於該基材上產生至少一個額外覆層；且除該陶瓷相以外，該金屬-陶瓷覆層包含Ni-P。

【0065】 在某些實施例中，該額外覆層包含Ni，且該額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生。

【0066】 在某些實施例中，該額外覆層包含Ni-P，且該額外覆層係在

產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生。

【0067】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-P-ZrO₂，該額外覆層包含Ni-P，且該額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生。

【0068】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-P-ZrO₂；該額外覆層包含Ni-P；該額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生；且該金屬-陶瓷覆層之磷含量大於該額外覆層之磷含量。

【0069】 鍍覆或塗覆之該方法包含用該鍍覆溶液或電解液塗覆一基材。在某些實施例中，該基材係為一金屬基材或一非金屬基材。

【0070】 在某些實施例中，該基材係為一金屬基材。在某些實施例中，該基材包含鋼（steel）、Mg、Al、Zn、Sn、Cu、Ti、Ni、Co、Mo、Pb或其中之一合金。

【0071】 在某些實施例中，該基材係為一金屬基材，例如一軟鋼（mild steel）、合金鋼（alloy steel）、Mg、Al、Zn、Sn、Cu、Ti、Ni、Co、Mo、Pb或一合金。在某些實施例中，該基材包含軟鋼、合金鋼、碳鋼（carbon steel）、不銹鋼（stainless steel）、黃銅（brass）、或Mg、Cu、Al或其中之一合金。

【0072】 在其他實施例中，該基材係為一非金屬基材，例如一塑膠或陶瓷基材。

【0073】 用語「溶膠」在此說明書中意指陶瓷相或其一前驅物之一溶液或膠態懸浮液。不希望受理論約束，據信陶瓷相之分子（例如TiO₂或其前驅物之分子，例如羥基氧化物（oxyhydroxide））存在於該溶膠中，且在該鍍覆製程期間反應以形成該金屬-陶瓷複合覆層。

【0074】 該鍍覆製程可為一無電鍍覆或塗覆製程，或另一選擇可為一流電鍍覆製程（galvanic plating process）。在該鍍覆製程係為一流電鍍覆製程之情形中，該鍍覆電流可在10毫安/平方公分（mA/cm²）至300毫安/平方公分、較佳20毫安/平方公分至100毫安/平方公分之範圍內。在一些實施例中，該鍍覆電流係在以下範圍內：5毫安至300毫安/平方公分、5毫安至250毫安/平方公分、5毫安至200毫安/平方公分、5毫安至150毫安/平方公分、5毫安至125毫安/平方公分、5毫安至100毫安/平方公分、10毫安至300毫安/平方公分、10毫安至250毫安/平方公分、10毫安至200毫安/平方公分、10毫安至150毫安/平方公分、10毫安至125毫安/平方公分、10毫安至100毫安/平方公分、15毫安至300毫安/平方公分、15毫安至250毫安/平方公分、15毫安至200毫安/平方公分、15毫安至150毫安/平方公分、15毫安至125毫安/平方公分、15毫安至100毫安/平方公分、20毫安至300毫安/平方公分、20毫安至250毫安/平方公分、20毫安至200毫安/平方公分、20毫安至150毫安/平方公分、20毫安至125毫安/平方公分、或20毫安至100毫安/平方公分。

【0075】 在某些實施例中，該鍍覆電流係連續的。在其他實施例中，該鍍覆電流係以脈波方式施加。

【0076】 在某些實施例中，該鍍覆電流係以約1赫茲至1000赫茲之速率及約1%至50%之脈波寬度脈波輸送。在某一實施例中，脈波速率係為約10赫茲至1000赫茲、20赫茲至1000赫茲、30赫茲至1000赫茲、50赫茲至1000赫茲、75赫茲至1000赫茲、100赫茲至1000赫茲、10赫茲至800赫茲、20赫茲至800赫茲、30赫茲至800赫茲、50赫茲至800赫茲、75赫茲至800赫茲、100赫茲至800赫茲、10赫茲至700赫茲、20赫茲至700赫茲、30赫茲至700赫茲、50赫茲至700赫茲、75赫茲至700赫茲、100赫茲至700赫茲、10赫茲至

600赫茲、20赫茲至600赫茲、30赫茲至600赫茲、50赫茲至600赫茲、75赫茲至600赫茲、100赫茲至600赫茲、10赫茲至500赫茲、20赫茲至500赫茲、30赫茲至500赫茲、50赫茲至500赫茲、75赫茲至500赫茲、100赫茲至500赫茲、10赫茲至400赫茲、20赫茲至400赫茲、30赫茲至400赫茲、50赫茲至400赫茲、75赫茲至400赫茲、100赫茲至400赫茲、10赫茲至250赫茲、20赫茲至250赫茲、30赫茲至250赫茲、50赫茲至250赫茲、75赫茲至250赫茲、或100赫茲至250赫茲。在某些實施例中，脈波寬度係為約5%至50%、10%至50%、或20%至50%。

【0077】 在一些實施例中，在添加溶膠之前、期間、或之後控制該溫度及/或混合度。在一些實施例中，在添加該溶膠期間控制該溫度及/或混合度。在一些實施例中，在鍍覆或塗覆期間控制該溫度及/或混合度。

【0078】 在某些實施例中，在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間監測該溫度及/或混合度。

【0079】 在某些實施例中，在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該溫度及/或混合度維持於一預定範圍內。在某些實施例中，該預定範圍適於用該金屬-陶瓷複合覆層鍍覆或塗覆該基材。

【0080】 在某些實施例中，該溫度維持於一預定溫度之 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 1°C 、 0.75°C 、 0.5°C 、或 0.25°C 內。

【0081】 在某些實施例中，在添加該溶膠期間、及/或在鍍覆或塗覆期間，該溫度係自約室溫至 90°C 。

【0082】 在某些實施例中，該溫度係為約室溫。在一替代實施例中，該溫度係自約 35°C 至 45°C ，例如 40°C 。

【0083】 在一個實施例中，該方法係為一流電鍍覆或塗覆製程，且該溫度係自約室溫至90℃、自約室溫至85℃、自約35℃至85℃、自約室溫至45℃、自約35℃至45℃、約室溫、或約40℃。

【0084】 在另一實施例中，該溫度係自約75℃至95℃，例如自約80℃至90℃。在某些實施例中，該溫度係為約80℃。

【0085】 在一個實施例中，該方法係為一無電鍍覆或塗覆製程且在鍍覆或塗覆期間之溫度係自約75℃至95℃、自約80℃至90℃、或約80℃。

【0086】 在一些實施例中，控制該混合度使得該陶瓷相之溶膠實質上均勻地分散於整個該鍍覆溶液或電解液中。在一些實施例中，控制該混合度使得該陶瓷相之溶膠實質上均勻地分散於整個該鍍覆溶液或電解液中，且實質上避免該陶瓷相之奈米粒子或微米粒子之形成、及/或該陶瓷相之粒子的積聚。

【0087】 在一些實施例中，藉由控制該鍍覆溶液或電解液之攪拌度來控制該混合度。在一些實施例中，藉由機械攪拌、氣體攪拌、振動攪拌、或其中任意二或更多者之任意組合來控制該混合度。在一些實施例中，該機械攪拌包含使一構件（例如，一棒、葉片、葉輪、或槳葉）在該鍍覆溶液或電解液中旋轉或搖動包含該鍍覆溶液或電解液之一容器。在一些實施例中，該氣體攪拌包含使空氣或適用於該鍍覆溶液之另一氣體鼓泡穿過該鍍覆溶液或電解液。在一些實施例中，該振動攪拌包含超音波攪拌。

【0088】 在一些實施例中，藉由使一構件在該鍍覆溶液或電解液中旋轉來控制混合度。在一些實施例中，旋轉速率係自約50 rpm至1500 rpm，例如100 rpm至1200 rpm。

【0089】 在某些實施例中，旋轉速率係自約50 rpm至150 rpm、約75 rpm至125 rpm、或約100 rpm。在其他實施例中，旋轉速率係自100 rpm至300 rpm、約150 rpm至250 rpm、或約200 rpm。在其他實施例中，旋轉速率係自約400 rpm至1500 rpm、約500 rpm至1400 rpm、約550 rpm至1300 rpm、約600 rpm至1200 rpm、約700 rpm至1200 rpm、約800 rpm至1200 rpm、約1000 rpm至1200 rpm、或約1200 rpm。

【0090】 在某些實施例中，旋轉速率維持於一預定速率之 ± 200 rpm、150 rpm、100 rpm、75 rpm、50 rpm、25 rpm、20 rpm、15 rpm、10 rpm、或5 rpm。

【0091】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂；
該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 3 至 5；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係自約 35°C 至 45°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 10 毫升至約 15 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0092】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Au-Ni-TiO₂；
該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係為約 3.8；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解

液之溫度係為約 40°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 12.5 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0093】 在一個實施例中，包含Au-Ni-TiO₂之該金屬-陶瓷複合覆層係使用約80毫安/平方公分之電流密度產生。

【0094】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-Co-TiO₂；
該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 2 至 4；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係自約 50°C 至 60°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 10 毫升至 15 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0095】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-Co-TiO₂；
該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係為約 3.5；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係為約 55°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 12.5 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0096】 在一個實施例中，包含Ni-Co-TiO₂之該金屬-陶瓷複合覆層係使用約20毫安/平方公分之電流密度產生。

【0097】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-Zn-Al₂O₃；
該陶瓷相包含 Al₂O₃；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 1 至 3；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係自約 35°C 至 45°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 4 毫升至約 8 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0098】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-Zn-Al₂O₃；
該陶瓷相包含 Al₂O₃；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係為約 2；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係為約 40°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 6 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍

覆溶液或電解液。

【0099】 在一個實施例中，包含Ni-P之一額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生於該基材上；

該金屬-陶瓷複合覆層包含 Ni-P-ZrO₂；

該陶瓷相包含 ZrO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 5 至 7；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係自約 70°C 至 90°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 20 毫升至約 30 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0100】 在一個實施例中，包含 Ni-P 之一額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生於該基材上；

該金屬-陶瓷複合覆層包含 Ni-P-ZrO₂；

該陶瓷相包含 ZrO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係為約 6；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係為約 80°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 25 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0101】 在一個實施例中，在產生包含 Ni-P 之該額外覆層時，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 3 至 5；且

在產生該額外覆層時，該鍍覆溶液或電解液之溫度係自約 70°C 至 90°C。

【0102】 在一個實施例中，在產生包含 Ni-P 之該額外覆層時，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係約 4；且

在產生該額外覆層時，該鍍覆溶液或電解液之溫度係約 80°C。

【0103】 在一個實施例中，在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生於該基材上之包含 Ni-P 之該額外覆層係藉由一無電製程產生；且

包含 Ni-P-ZrO₂ 之該金屬-陶瓷複合覆層係藉由一無電製程產生。

【0104】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含 Ni-B-TiO₂；
該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 3 至 4；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係自約 40°C 至 50°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 10 毫升至約 15 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0105】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含 Ni-B-TiO₂；

該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係為約 3.5；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係為約 45°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 12.5 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0106】 在各個實施例中，該金屬陶瓷覆層包含 Ag-TiO₂；

該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值係自約 11.5 至 13.5；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係自約 25°C 至約 35°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 5 至約 15 毫升/升、例如 10 至約 15 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0107】 在各個實施例中，該金屬陶瓷覆層包含 Ag-TiO₂；

該陶瓷相包含 TiO₂；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解

液之該 pH 值係為約 12.5；

在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液之溫度係為約 30°C；且

該陶瓷相之溶膠係以約 12.5 毫升/升之鍍覆溶液或電解液之量添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0108】 在各個實施例中，包含 Ag-TiO₂ 之該金屬-陶瓷複合覆層係使用約 10 毫安/平方公分之電流密度產生。

【0109】 在某些實施例中，該物品或表面包含一金屬-陶瓷複合覆層，該金屬-陶瓷複合覆層包含具有平均直徑為約 3 奈米至約 30 奈米之分散非晶體粒子之一陶瓷相。

【0110】 在某些實施例中，該陶瓷相之非晶體粒子具有為約 1 奈米至約 100 奈米、約 3 奈米至約 100 奈米、約 1 奈米至約 50 奈米、約 3 奈米至約 50 奈米、約 1 奈米至約 30 奈米、約 3 奈米至約 30 奈米、約 1 奈米至約 25 奈米、約 3 奈米至約 25 奈米、約 1 奈米至約 20 奈米、約 3 奈米至約 20 奈米、約 1 奈米至約 12 奈米、或約 3 奈米至約 12 奈米之一平均直徑。

【0111】 在某些實施例中，該等非晶體陶瓷粒子實質上均勻地分散於整個金屬-陶瓷複合覆層中。

【0112】 在某些實施例中，該等非晶體陶瓷粒子之間的粒子間距在整個金屬-陶瓷複合物中實質上相同。在某些實施例中，粒子間距係自約 15 奈米至約 50 奈米。

【0113】 在某些實施例中，該物品或表面包含位於該金屬-陶瓷覆層

之下或頂上的至少一個額外覆層。

【0114】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小至少約 5%之晶粒大小。

【0115】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大至少約 10%之一維氏微硬度 (Vickers microhardness)。

【0116】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小至少約 10%之一磨損損失體積 (wear loss volume)。

【0117】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層之約 $\pm 3\%$ 內之一電阻率 (electrical resistivity) 及/或電導率 (conductivity)。

【0118】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有實質上與在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層相同或大於其之一耐腐蝕性。

【0119】 在某些實施例中，該物品或表面包含位於該金屬-陶瓷覆層

之下或頂上的至少一個額外覆層；且覆層之該組合具有實質上相同於或大於在無該陶瓷相之情形下之一對應覆層組合之一耐腐蝕性。

【0120】 在一個實施例中，該覆層具有至少約 5 微米、20 微米、80 微米、100 微米、200 微米、400 微米、600 微米、800 微米、或 1000 微米之一厚度，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約 5 微米至約 1000 微米、約 20 微米至約 1000 微米、約 80 微米至約 1000 微米、約 200 微米至約 1000 微米、約 2 微米至約 600、80 微米至約 600 微米、或約 200 微米至約 600 微米）。在一個實施例中，該厚度係自約 20 微米至 600 微米。

【0121】 在一個實施例中，該覆層具有至少約 20 微米之一厚度、及至少約 750 千克/平方毫米之一維氏硬度。

【0122】 在各個實施例中，該維氏硬度可為至少約 750 千克/平方毫米、至少約 800 千克/平方毫米、至少約 850 千克/平方毫米、至少約 900 千克/平方毫米、至少約 950 千克/平方毫米、至少約 1,000 千克/平方毫米、至少約 1,050 千克/平方毫米、至少約 1,100 千克/平方毫米、至少約 1,150 千克/平方毫米、至少約 1,200 千克/平方毫米、或至少約 1,250 千克/平方毫米，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約 750 千克/平方毫米至約 1,250 千克/平方毫米、約 800 千克/平方毫米至約 1,250 千克/平方毫米、約 850 千克/平方毫米至約 1,250 千克/平方毫米、約 900 千克/平方毫米至約 1,250 千克/平方毫米、約 950 千克/平方毫米至約 1,250 千克/平方毫米、約 1,000 千克/平方毫米至約 1,250 千克/平方毫米、約 850 千克/平方毫米至約 1,200 千克/平方毫米、約 900 千克/平方毫米至約 1,200 千克/平方毫米、約 950 千克/平方毫米至約 1,200 千克/平方毫米、或約 1,000 千克/平方毫米至

約 1,200 千克/平方毫米)。

【0123】 在一個實施例中，除該陶瓷相以外，該覆層包含 Ni-P 或 Ni-B；具有自約 800 至約 1,250 之一維氏硬度；及約 20 微米至 600 微米之一厚度。

【0124】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有大於在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該 pH 值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層之光滑度。

【0125】 在本說明書中，鍍覆及塗覆可互換使用。

【0126】 在本說明書中所用之用語「包含」意指「至少部分地由...組成」。當解釋本說明書中包括用語「包含」之每一語句時，亦可存在除該術語外之特徵或由該術語開始之彼等特徵。相關用語（例如「包含 (comprise 及 comprises)」) 意欲以相同方式解釋。

【0127】 本文所用之在一名詞之後之「(s)」意指該名詞之複數及/或單數形式。

【0128】 本文所用之用語「及/或」意指「及」或者「或」或者二者。

【0129】 對本文所揭示數值範圍（例如，1 至 10）之提及亦意欲併入對彼範圍內所有有理數（例如，1、1.1、2、3、3.9、4、5、6、6.5、7、8、9 及 10）以及彼範圍內有理數之任意範圍（例如，2 至 8、1.5 至 5.5 及 3.1 至 4.7）之提及，且因此本文明確揭示之所有範圍之所有子範圍特此明確揭示。該等僅係特別期望之實例且所枚舉之最低值與最高值之間之數值的所有可能組合視為以類似方式在本申請案中明確說明。

【0130】 本發明在廣義上亦可說在於本申請案之說明書中個別地或 s

共同提及或指示之部分、元件及特徵，以及任意二或更多個該等部分、元件或特徵之任意或所有組合，並且在本文提到之特定整數在本發明所屬領域中有已知等效值之情況下，該等已知等效值被視為併入本發明中，就如同其個別陳述一般。

【0131】 儘管本發明已如上文廣泛地定義，但熟習此項技術者將瞭解本發明並不限於此且本發明亦包括以下說明給出實例之實施例。

【0132】 本文所述之實施例及較佳態樣可單獨或以任意二或更多之任意組合涉及以上態樣中之任一者。

【圖式簡單說明】

【0133】 在隨後說明中，參照以下圖式，其中：

第1圖顯示以下之表面形貌：(a) 一單層Ni-P覆層；(b) 一雙層Ni-P/Ni-P覆層；(c) 一雙層Ni-P/Ni-P-25ZrO₂覆層；及(d) 一雙層Ni-P/Ni-P-50ZrO₂覆層。

第2圖顯示以下之橫截面形貌：(a) 一雙層Ni-P/Ni-P覆層；(b) 一雙層Ni-P/Ni-P-5ZrO₂覆層；(c) 一雙層Ni-P/Ni-P-20ZrO₂覆層；(d) 一雙層Ni-P/Ni-P-25ZrO₂覆層；(e) 一雙層Ni-P/Ni-P-50ZrO₂覆層；及(f) 一Ni-P/Ni-P-50ZrO₂覆層之元素線掃描 (elemental line scan)。

第3圖顯示一單層Ni-P覆層及一雙層Ni-P/Ni-P覆層之XRD譜圖。

第4圖顯示使用不同溶膠濃度沈積之一雙層NiP/Ni-P覆層及Ni-P/Ni-P-XZrO₂覆層之XRD譜圖。

第5圖顯示雙層Ni-P/Ni-P-XZrO₂覆層之微硬度隨溶膠濃度而變。

第6圖顯示於室溫下於3.5重量%NaCl水溶液中，一AZ31 Mg合金基材、一單層Ni-P覆層、一雙層Ni-P/Ni-P覆層及雙層Ni-P/Ni-P-XZrO₂覆層之電化學極化曲線。

第7圖顯示具有不同塗覆時間之一內層Ni-P覆層之孔隙率及厚度。

第8圖顯示使用不同溶膠濃度所沈積Zn-Ni覆層之微硬度及Ni含量。

第9圖顯示一Zn-Ni覆層之一代表性XRF譜圖。

第10圖顯示在不同溶膠濃度下所沈積Zn-Ni覆層之XRD譜圖。

第11圖顯示使用不同溶膠濃度及攪拌速度所沈積Zn-Ni覆層之Ni含量。

第12圖顯示使用不同溶膠濃度及攪拌速度所製備Zn-Ni覆層之微硬度。

第13圖顯示使用不同溶膠濃度在1200 rpm之攪拌速度下所沈積Zn-Ni覆層之XRD譜圖。

第14圖顯示描繪在浴液中使用以下溶膠濃度所沈積Zn-Ni覆層之表面形貌的ESEM影像：a) 0；b) 2毫升/升；c) 6毫升/升；d) 12毫升/升，及e) 20毫升/升。電鍍覆參數： $i = 80$ 毫安/平方公分，600 rpm，40°C及10分鐘。

第15圖顯示在浴液中使用以下溶膠濃度所沈積Zn-Ni覆層之橫截面形貌：a) 0；b) 2毫升/升；c) 6毫升/升；d) 12毫升/升，及e) 20毫升/升。

第16圖顯示在a) 0；b) 2毫升/升；c) 6毫升/升；d) 12毫升/升，及e) 20毫升/升之溶膠濃度下在二個攪拌速度下所沈積Zn-Ni覆層之表面形貌的ESEM影像。

第17圖顯示使用以下溶膠濃度所沈積Zn-Ni覆層之磨損痕跡：a) 0；b) 2毫升/升；c) 6毫升/升；d) 12毫升/升，及e) 20毫升/升。

第18圖顯示在不同溶膠濃度下及1200 rpm之一攪拌速度下所沈積Zn-Ni覆層之OCP測試數據。

第19圖顯示在不同溶膠濃度下及1200 rpm之一攪拌速度下所沈積Zn-Ni覆層之極化曲線。

第20圖顯示使用不同溶膠濃度所沈積Zn-Ni覆層之尼奎斯特圖表 (Nyquist plot) 及等效電路。

第21圖顯示一Zn-Ni覆層在鹽霧測試 (salt spray test) 之後之一代表性XRF譜圖。

第22圖顯示在鹽霧測試之後一經腐蝕覆層之一XRD結果。

第23圖顯示在不同溶膠濃度下溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之XRD圖案。

第24圖顯示以下之橫截面形貌：(a) Au-Ni，及 (b) 溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層。

第25圖顯示以下溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之表面形貌：(a) Au-Ni，(b) Au-Ni-12.5毫升/升TiO₂及 (c) Au-Ni-50毫升/升TiO₂。

第26圖顯示溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之以下奈米壓痕分析 (nanoindentation analysis) : (a) 奈米硬度, (b) 劃痕位移 (scratch displacement)。

第27圖顯示溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之電阻率及電導率。

第28圖顯示以下覆層之TEM影像及晶粒大小分佈: a) 22CT Au-Ni; b) 具有添加至與溶膠等效之一體積之TiO₂粉末之22CT Au-Ni覆層; c) 具有12.5毫升/升TiO₂溶膠之22CT Au-Ni。

第29圖顯示以下覆層之TEM繞射影像: a) 22CT Au-Ni; b) 具有添加至與溶膠等效之一體積之TiO₂粉末之22CT Au-Ni覆層; c) 具有12.5毫升/升TiO₂溶膠之22CT Au-Ni。

第30圖顯示以下覆層之TEM影像: a) 具有添加至與溶膠等效之一體積之TiO₂粉末之22CT Au-Ni覆層; 及b) 具有12.5毫升/升TiO₂溶膠之22CT Au-Ni。

第31圖顯示 (a) 一「未摻雜」Ni-B覆層; 及 (b) 一「經摻雜」Ni-B覆層之表面形貌。

第32圖顯示Ni-Co及溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層之XRD譜圖。

第33圖顯示Ni-Co及溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層之橫截面形貌: (a) Ni-Co, (b) Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂, 及 (c) Ni-Co-50毫升/升TiO₂。

第34圖顯示 (a) 一Ni-Co覆層及 (b) 一溶膠增強之Ni-Co-12.5毫 S

升/升TiO₂覆層之TEM影像。(b)中之箭頭指示TiO₂奈米粒子。

第35圖顯示Ni-Co及溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層之磨損痕跡影像：(a) Ni-Co，(b) Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂，及(c) Ni-Co-50毫升/升TiO₂。

第36圖顯示以下各項於3.5%NaCl水溶液中之動電位極化曲線 (potentiodynamic polarization curves)：(a)Ni，(b)Ni-Co，(c)Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂，及(d) Ni-B-50毫升/升TiO₂。

第37圖顯示溶膠增強之奈米複合物Ag-TiO₂覆層之XRD圖案。

第38圖顯示覆層之橫截面形貌：(a)純Ag覆層，(b) Ag-12.5毫升/升TiO₂複合覆層，及(c) Ag-20毫升/升TiO₂複合覆層。

第39圖顯示溶膠增強之Ag-TiO₂奈米複合覆層之一明視野影像。

第40圖顯示溶膠增強之Ag-TiO₂奈米複合覆層之一HAADF影像。

【實施方式】

【0134】 本發明包含於一基材上產生一金屬-陶瓷複合覆層之方法，該方法包含：添加一陶瓷相之溶膠至一鍍覆溶液或電解液，及控制該鍍覆溶液或電解液之 pH 值、混合度、及/或溫度。發明者已發現，藉由添加一陶瓷相之溶膠至一鍍覆溶液或電解液並控制該鍍覆溶液或電解液之 pH 值、混合度、及/或溫度，可提供具有期望性質（例如，硬度、耐磨性、化學惰性、及耐腐蝕性）之金屬-陶瓷複合覆層。

【0135】 該溶膠可具有一定濃度之陶瓷相，使得該溶膠係透明的（該陶瓷相之粒子未可見地存在於溶膠中）。在一個實施例中，該溶膠具有一定

濃度之陶瓷相，使得該溶膠實質上不含陶瓷相之可見粒子及/或積聚體。在一個實施例中，該溶膠實質上不含具有平均直徑大於 2 奈米之陶瓷相之粒子。

【0136】 在某些實施例中，該溶膠可具有以下之陶瓷相濃度：約10克/升、約20克/升、約35克/升、約40克/升、約50克/升、約75克/升、約100克/升、約125克/升、約150克/升、約175克/升、約200克/升、約225克/升、約250克/升之溶膠、約300克/升、約350克/升、或約400克/升，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約10克至約400克/升、約10克至約300克/升、約10克至約250克/升、10克至約200克/升、約10克至約175克/升、約10克至約150克/升、約10克至約125克/升、約10克至約100克/升、約20克至約400克/升、約20克至約300克/升、約20克至約250克/升、約20克至約200克/升、約20克至約175克/升、約20克至約150克/升、約20克至約125克/升、約20克至約100克/升之溶膠、約25克至約400克/升、約25克至約300克/升、約25克至約250克/升、約25克至約200克/升、約25克至約175克/升、約25克至約150克/升、約25克至約125克/升、或約25克至約100克/升之溶膠）。

【0137】 該溶膠可以一定量並在有效提供該陶瓷相之具有平均直徑為1奈米至約100奈米之粒子於該金屬-陶瓷複合覆層中之一實質上均勻分散液之條件下添加至該鍍覆溶液或電解液，同時實質上避免在該鍍覆溶液或電解液中該陶瓷相之沉澱。

【0138】 該溶膠可以0.5毫升至250毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。在一些實施例中，該溶膠係以以下速率或比率添加：約0.5毫升、0.75毫升、1毫升、1.25毫升、1.5毫升、2毫升、2.5毫升、3毫升、3.5毫升、4毫升、4.5毫升、5毫升、5.5毫升、6毫升、6.5毫升、7毫升、7.5毫升、8毫

升、9毫升、9.5毫升、10毫升、10.5毫升、11毫升、11.5毫升、12毫升、12.5毫升、13毫升、14毫升、15毫升、20毫升、25毫升、30毫升、40毫升、50毫升、75毫升、100毫升、125毫升、150毫升、200毫升、或250毫升溶膠/每升該鍍覆溶液，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約0.5毫升至約250毫升、約0.5毫升至約200毫升、約0.5毫升至約150毫升、約0.5毫升至約100毫升、約0.5毫升至約75毫升、約0.5毫升至約50毫升、約0.5毫升至約25毫升、約0.5毫升至約20毫升、約0.5毫升至約15毫升、0.5毫升至約12.5毫升、約0.5毫升至約10毫升、約0.5毫升至約8毫升、約0.5毫升至約6毫升、約1毫升至約250毫升、約1毫升至約200毫升、約1毫升至約150毫升、約1毫升至約100毫升、約1毫升至約75毫升、約1毫升至約50毫升、約1毫升至約25毫升、約1毫升至約20毫升、約1毫升至約15毫升、1毫升至約12.5毫升、約1毫升至約10毫升、約1毫升至約8毫升、約1毫升至約6毫升、約1.25毫升至約250毫升、約1.25毫升至約200毫升、約1.25毫升至約150毫升、約1.25毫升至約100毫升、約1.25毫升至約75毫升、約1.25毫升至約50毫升、約1.25毫升至約25毫升、約1.25毫升至約20毫升、約1.25毫升至約15毫升、1.25毫升至約12.5毫升、約1.25毫升至約10毫升、約1.25毫升至約8毫升、約1.25毫升至約6毫升、約2毫升至約250毫升、約2毫升至約200毫升、約2毫升至約150毫升、約2毫升至約100毫升、約2毫升至約75毫升、約2毫升至約50毫升、約2毫升至約25毫升、約2毫升至約20毫升、約2毫升至約15毫升、2毫升至約12.5毫升、約2毫升至約10毫升、約2毫升至約8毫升、約2毫升至約6毫升、約3毫升至約250毫升、約3毫升至約200毫升、約3毫升至約150毫升、約3毫升至約100毫升、約3毫升至約75毫升、約3毫升至約50毫升、約3毫升至約25毫升、約3毫升至約20毫升、約3毫升至約15毫升、3毫升至約12.5毫升、約3毫升至約10毫升、約3毫升至約8毫升、約3毫升至約6毫升、約5毫

升至約250毫升、約5毫升至約200毫升、約5毫升至約150毫升、約5毫升至約100毫升、約5毫升至約75毫升、約5毫升至約50毫升、約5毫升至約25毫升、約5毫升至約20毫升、約5毫升至約15毫升、5毫升至約12.5毫升、約5毫升至約10毫升、約5毫升至約8毫升、約5毫升至約6毫升、約6毫升至約250毫升、約6毫升至約200毫升、約6毫升至約150毫升、約6毫升至約100毫升、約6毫升至約75毫升、約6毫升至約50毫升、約6毫升至約25毫升、約6毫升至約20毫升、約6毫升至約15毫升、6毫升至約12.5毫升、約6毫升至約10毫升、約6毫升至約8毫升、約10毫升至約250毫升、約10毫升至約200毫升、約10毫升至約150毫升、約10毫升至約100毫升、約10毫升至約75毫升、約10毫升至約50毫升、約10毫升至約25毫升、約10毫升至約20毫升、約10毫升至約15毫升、10毫升至約12.5毫升、約15毫升至約250毫升、約15毫升至約200毫升、約15毫升至約150毫升、約15毫升至約100毫升、約15毫升至約75毫升、約15毫升至約50毫升、約15毫升至約25毫升、約15毫升至約20毫升、約20毫升至約250毫升、約20毫升至約200毫升、約20毫升至約150毫升、約20毫升至約100毫升、約20毫升至約75毫升、約20毫升至約50毫升、或約20毫升至約25毫升溶膠/每升該鍍覆溶液)。

【0139】 該溶膠可為水性的或有機的。在將一有機溶膠添加至該鍍覆溶液或電解液之情形中，有機溶劑可在該鍍覆溶液或電解液中累積且可在方法期間藉由此項技術中已知之任意適宜方法移除。在一些實施例中，該溶膠係有機的且以約12.5毫升/升鍍覆溶液或電解液之速率添加至該鍍覆溶液或電解液。在一些實施例中，該溶膠係為水性的且係以約6毫升/升鍍覆溶液或電解液之速率添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0140】 該陶瓷相之溶膠可在鍍覆或塗覆製程之前及/或期間添加至

該鍍覆溶液或電解液。在該陶瓷相之溶膠係在鍍覆製程期間添加至該溶液或電解液之情形中，其可在整個鍍覆或塗覆製程期間、或在某些實施例中小於所有鍍覆製程之持續時間但至少80%或至少70%或至少60%或至少50%之鍍覆製程之持續時間添加。視需要，在該等實施例中，一定量的溶膠可在開始鍍覆或塗覆之前添加至溶液或電解液。

【0141】 溶膠可以足以及在金屬-陶瓷覆層中提供期望濃度之陶瓷相、而不會影響鍍覆或塗覆製程之速率添加至該鍍覆溶液或電解液。

【0142】 在某些實施例中，溶膠可以小於約0.02毫升每秒/每升該鍍覆溶液或電解液之一速率添加，且可以小於約0.01毫升每秒/每升、且較佳地小於約0.007毫升每秒/每升、且在約0.001毫升至約0.005毫升每秒/每升範圍內之速率添加。在一些實施例中，溶膠添加速率係小於約0.02毫升、0.015毫升、0.01毫升、0.009毫升、0.008毫升、0.007毫升、0.006毫升、0.005毫升、0.003毫升、0.002毫升、或0.001毫升每秒/每升鍍覆溶液，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約0.02毫升至約0.001毫升、約0.015毫升至約0.001毫升、約0.01毫升至約0.001毫升、約0.009毫升至約0.001毫升、約0.008毫升至約0.001毫升、約0.007毫升至約0.001毫升、約0.006毫升至約0.001毫升、或約0.005毫升至約0.001毫升每秒/每升鍍覆溶液）。該溶膠可以所需緩慢速率藉由將溶膠滴落或噴灑於鍍覆溶液中或藉由可用於以所需緩慢速率添加溶膠之任意其他技術添加至鍍覆溶液。

【0143】 關於一些實施例，據信若該陶瓷相係在鍍覆期間且以足夠緩慢速率及低濃度作為溶膠添加，則來自溶膠之陶瓷相分子原位或在基材之表面處形成奈米粒子，且形成具有一大部分為晶體而非非晶體結構之一金屬-陶瓷複合覆層。

【0144】 在某些實施例中，該陶瓷相係為一金屬或類金屬之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物。金屬類金屬可選自週期表之第3至第12族之第5至第7週期、第13族之第2至第6週期、第14族之第3至第6週期、及第15族之第4至第6週期、或其中任意二或更多者之一組合。舉例而言，該陶瓷相可為Ti、W、Si、Zr、Al、Y、Cr、Fe、Pb、Co、或稀土元素之單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物。

【0145】 在該方法中控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度。該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度可在將溶膠添加至鍍覆溶液或電解液之前、期間、或之後進行控制，且亦可在鍍覆或塗覆製程期間進行控制。

【0146】 在各個實施例中，控制該pH值、混合度、及/或溫度，使得金屬-陶瓷複合覆層中之該陶瓷相之非晶體粒子具有以下平均直徑：約1奈米、約2奈米、約3奈米、約4奈米、約5奈米、約6奈米、約7奈米、約8奈米、約9奈米、約10奈米、約11奈米、約12奈米、約13奈米、約14奈米、約15奈米、約20奈米、約25奈米、約30奈米、約40奈米、約50奈米、約60奈米、約70奈米、約80奈米、約90奈米、或約100奈米，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約1奈米至約100奈米、約3奈米至約100奈米、約1奈米至約50奈米、約3奈米至約50奈米、約1奈米至約30奈米、約3奈米至約30奈米、約1奈米至約25奈米、約3奈米至約25奈米、約1奈米至約20奈米、約3奈米至約20奈米、約1奈米至約12奈米、約3奈米至約12奈米）。

【0147】 可監測該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度。在某些實施例中，在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間，該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度維持於一預定範圍內。該鍍

覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度可視需要藉由此項技術中已知之任意適宜方法來調整。

【0148】 儘管不希望受理論限制，但據信藉由在添加該溶膠期間，且視需要在鍍覆或塗覆期間控制pH值、混合度、及/或溫度，可限制該鍍覆溶液或電解液中且併入至該金屬-陶瓷複合覆層中之陶瓷相粒子的大小。

【0149】 該鍍覆溶液或電解液之該pH值可維持於在添加該溶膠期間、且視需要在鍍覆或塗覆期間有效維持該陶瓷相呈懸浮液之一預定pH範圍內，使得該鍍覆溶液或電解液實質上不含陶瓷相（或其前驅物）之可見粒子及/或積聚體。

【0150】 實施該方法之溫度通常取決於欲產生之覆層及所採用之鍍覆或方法。無電鍍覆法通常係在高於流電方法之溫度下實施。該溶膠可在適於實施該鍍覆或塗覆方法之溫度下添加至該鍍覆溶液或電解液。或者，溶膠可在高於或低於實施鍍覆或塗覆方法之溫度的溫度下添加至該鍍覆溶液或電解液，且然後將該鍍覆溶液或電解液加熱或冷卻至該鍍覆或塗覆製程實施之溫度。鍍覆或塗覆之溫度可經選擇以達成提供品質適用於其期望目的之鍍覆或覆層表面之鍍覆反應速度。

【0151】 將該鍍覆溶液或電解液混合以有效使陶瓷相分散在該鍍覆溶液或電解液中。混合亦可防止或減少在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之粒子之沉澱及/或積聚。混合度可經控制，使得具有平均直徑為約1奈米至100奈米之陶瓷相之非晶體粒子實質上均勻地分散於整個該金屬-陶瓷覆層中。

【0152】 混合方法可基於所用鍍覆或塗覆方法來選擇。實例包括再循環、曝氣、攪拌、及諸如此類。熟習此項技術者應瞭解，混合度可影響覆

層之表面品質。舉例而言，一高混合度可有效防止或減少在該鍍覆溶液或電解液中陶瓷相之粒子之沉澱及/或積聚，但亦可阻止鍍覆或塗覆於該基材上之有效沈積。

【0153】 可在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前或之後於該基材上產生一額外覆層。在各個實施例中，一額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生於該基材上。該額外覆層可（例如）增強金屬-陶瓷覆層之黏著或經塗覆基材之一些其他性質，例如耐腐蝕性。

【0154】 在某些實施例中，該基材係為一金屬基材，例如軟鋼、合金鋼、Mg、Al、Zn、Sn、Cu、Ti、Ni、Co、Mo、Pb或一合金。在其他實施例中，該基材係為一非金屬基材，例如一塑膠及陶瓷基材。

【0155】 在某些實施例中，該基材在該基材與鍍覆溶液或電解液接觸或用該鍍覆溶液或電解液浸漬之前經預處理。

【0156】 在各個實施例中，預處理製程包含以下步驟其中之一或二者：預塗覆、機械拋光、電解拋光、鹼洗、酸洗、脫脂、及電活化。

【0157】 在一個實施例中，該方法包含在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前於該基材上產生至少一個額外覆層。在一個實施例中，該基材係為不銹鋼、Cu或黃銅且該額外覆層係為光亮鍍。

【0158】 在一個實施例中，該基材係為碳鋼且該碳鋼經歷包含以下步驟之一預處理製程：

- (a) 拋光，
- (b) 鹼洗，
- (c) 酸洗，及

(d) 於水中洗滌。

【0159】 在另一實施例中，該基材係為鋁且該鋁經歷包含以下步驟之一預處理製程：

- (a) 拋光，
- (b) 脫脂，
- (c) 酸洗，
- (d) Zn 浸漬，
- (e) 酸洗，及
- (f) Zn 浸漬。

【0160】 在再一實施例中，該基材係為鎂且該鎂經歷包含以下步驟之一預處理製程：

- (a) 拋光，
- (b) 脫脂，
- (c) 鹼洗，
- (d) 酸洗，
- (e) 利用強酸活化，及
- (f) 於水中洗滌。

【0161】 在一個實施例中，該基材係為不銹鋼且該不銹鋼經歷包含以下步驟之一預處理製程：

- (a) 拋光，
- (b) 鹼洗，
- (c) 強酸洗，

(d) 用鎳鍍覆，及

(e) 於水中洗滌。

【0162】 在另一實施例中，該基材係為銅或黃銅且該銅或黃銅經歷包含以下步驟之一預處理製程：

(a) 拋光，

(b) 鹼洗，

(c) 強酸洗，

(d) 電化學洗滌，及

(e) 於水中洗滌。

【0163】 在各個實施例中，該基材係為軟鋼且該軟鋼經歷包含以下步驟之預處理製程：(a) 拋光，(b) 脫脂，及 (c) 酸洗。

【0164】 在另一實施例中，預處理包含沈積一閃鍍或預鍍Ni。利用Ni閃鍍可（例如）改善表面光滑度且防止擴散，此對於有價值之覆層（例如，彼等包含Au或Ag者）可係有用的。

【0165】 可實施鍍覆或塗覆以提供一物品或表面之經改善耐磨損性或耐磨性或耐腐蝕性，以在一表面或物品上提供導電覆層，或以改變光學性質用於（例如）裝飾性目的。

【0166】 藉由本發明之方法，已能夠達成具有微硬度為約1025HV之Ni-P-TiO₂覆層。在其中TiO₂奈米粒子在開始鍍覆之前添加至該鍍覆溶液而非一溶膠之一習用電鍍製程，通常達成約為670HV至800HV之硬度。

【0167】 在其中該基材係為軟碳鋼之另一具體實施例中，藉由本發明

之製程鍍覆或塗覆之基材具有極低光反射，即，係為超黑的。

【0168】 該鍍覆製程可為一無電鍍覆或塗覆製程，其中該陽極包含鍍覆金屬，陰極欲鍍覆或塗覆之物品，且該陶瓷相係作為一溶膠添加至包含一還原劑（例如次磷酸鈉、硼氫化鈉、甲醛、葡萄糖（dextrose）、羅謝爾鹽（rochelle salts）、乙二醛（glyoxal）、硫酸肼（hydrazine sulfate））之溶液。

【0169】 或者，該鍍覆製程可係為一流電鍍覆製程，其中陽極包含鍍覆金屬，或鍍覆金屬之離子係提供於電解液中，陰極包含欲鍍覆之物品，且該陶瓷相係作為一溶膠添加至電解液。

【0170】 在另一態樣中，本發明包含藉由本文所述或所定義之本發明之一鍍覆或塗覆方法鍍覆或塗覆之一物品或表面。

【0171】 在另一態樣中，本發明包含一種包含一基材及位於該基材上之一金屬-陶瓷複合覆層之物品或表面，該金屬-陶瓷複合覆層包含具有平均直徑為1奈米至100奈米之分散非晶體陶瓷粒子之一陶瓷相。

【0172】 不希望受理論約束，據信覆層中陶瓷粒子之形成破壞覆層之晶粒生長，相較於在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層（例如，藉由實質上相同方法製備、但未作為一溶膠或以其他方式添加陶瓷相之一覆層及/或在沒有在無陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層之情形下所製備之實質上相同覆層），此導致晶粒大小減小。

【0173】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷

相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小至少約5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、25%、30%、35%、或40%之一晶粒大小，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小約5%至約40%、約5%至約35%、約5%至約30%、約5%至約25%、約5%至約20%、約10%至約40%、約10%至約35%、約10%至約30%、約10%至約25%、約10%至約20%、約15%至約40%、約15%至約35%、約15%至約30%、約15%至約25%、約15%至約20%、約20%至約40%、約20%至約35%、約20%至約30%、約20%至約25%）。

【0174】 該金屬-陶瓷複合覆層相較於無陶瓷相之相當覆層具有經改善硬度。對於厚覆層而言，硬度可藉由（例如）維氏微硬度量測。對於例如Au或Ag之薄覆層而言，舉例而言，硬度可藉由（例如）奈米壓痕量測。所得奈米硬度值可轉換為一維氏硬度值。

【0175】 硬度測試可使用（例如）奈米或微壓痕器執行，如此項技術中所熟知。所選測試參數取決於覆層材料及覆層厚度。舉例而言，可使用不同尖端來測試不同覆層。

【0176】 量測可在用於奈米壓痕測試之一Hysetron上執行。負荷及時間取決於覆層厚度。量測直接提供一力位移曲線。所得數據接著可（例如）藉由使用適當軟體轉換成一硬度量測值。

【0177】 維氏硬度量測亦可使用（例如）一標準金剛石稜錐尖端使用一MTS-XP奈米壓痕器。再次，負荷取決於覆層厚度。量測直接提供一力位 s

移曲線，其接著可轉換成一硬度量測值。

【0178】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大至少約10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、或60%之一維氏微硬度，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大約10%至約60%、約10%至約50%、約10%至約40%、約10%至約35%、約10%至約30%、約10%至約25%、約10%至約20%、約15%至約60%、約15%至約50%、約15%至約40%、約15%至約35%、約15%至約30%、約15%至約25%、約15%至約20%、約20%至約60%、約20%至約50%、約20%至約40%、約20%至約35%、約20%至約30%、約20%至約25%、約25%至約60%、約25%至約50%、約25%至約40%、約25%至約35%、或約25%至約30%）。

【0179】 在某些實施例中，當利用一50克負荷測試達15秒之一保持時間時，覆層具有至少約750 HV、775 HV、800 HV、810 HV、820 HV、825 HV、或850 HV之一維氏微硬度。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-P-ZrO₂；且該物品或表面在該金屬-陶瓷複合覆層下包含含有Ni-P之一額外覆層。在某些實施例中，該金屬-陶瓷覆層包含Ni-Co-TiO₂。

【0180】 在某些實施例中，當利用一100克負荷測試達15秒之一保持時間時，覆層具有至少約250 HV₁₀₀、260 HV₁₀₀、270 HV₁₀₀、280 HV₁₀₀、290 HV₁₀₀、300 HV₁₀₀、或310 HV₁₀₀之一維氏微硬度。在某些實施例中，該金屬-陶瓷覆層包含Zn-Ni-Al₂O₃。

【0181】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大至少約5%、10%、15%、20%、30%、35%、40%、45%、或50%之一奈米硬度，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大約5%至約50%、約5%至約40%、約5%至約30%、約10%至約50%、約10%至約40%、或約10%至約30%）。

【0182】 在某些實施例中，該覆層具有至少約2.7 GPa、2.8 GPa、2.9 GPa、3.0 GPa、3.1 GPa、3.2 GPa、3.3 GPa、或3.4 GPa之一奈米硬度。在某些實施例中，該金屬-陶瓷覆層包含Au-Ni-TiO₂。

【0183】 在各個實施例中，該覆層（例如包含Ag-TiO₂之一覆層）具有至少約1.4 GPa、1.45 GPa、1.5 GPa、1.55 GPa、或1.6 GPa之一奈米硬度。

【0184】 某些金屬-陶瓷複合覆層相較於無該陶瓷相之對應覆層亦具有經改善磨損性質，例如磨損損失體積、劃痕位移、及/或磨損痕跡寬度。

【0185】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小至少約20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、或80%之一磨損損失體積，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小約20%至80%、約20%至70%、約20%至60%、約20%至50%、約20%至40%、約30%至80%、

約30%至70%、約30%至60%、約30%至50%、約30%至40%、約40%至80%、約40%至70%、約40%至60%、或約40%至50%)。在一個實施例中，該磨損損失體積係根據ASTM G133來量測。

【0186】 磨損體積可利用一微摩擦計 (Nanovea, USA) 量測。磨損距離、尖端型式及負荷取決於覆層類型。對在相同條件下利用相同儀器之兩個覆層的量測值之間進行比較。

【0187】 在一個實施例中，該覆層具有小於約 6×10^{-3} 立方毫米、 5×10^{-3} 立方毫米、 4×10^{-3} 立方毫米、 3×10^{-3} 立方毫米、或 2×10^{-3} 立方毫米之一磨損損失體積。在一個實施例中，該覆層包含Zn-Ni- Al_2O_3 。

【0188】 在一個實施例中，該覆層具有小於約 225×10^{-6} 立方毫米、 200×10^{-6} 立方毫米、 175×10^{-6} 立方毫米、 150×10^{-6} 立方毫米、 125×10^{-6} 立方毫米、 100×10^{-6} 立方毫米、 95×10^{-6} 立方毫米、 90×10^{-6} 立方毫米、 85×10^{-6} 立方毫米、或 80×10^{-6} 立方毫米之一磨損損失體積。在一個實施例中，該覆層包含Au-Ni- TiO_2 。

【0189】 在一個實施例中，該覆層具有小於約 2.3×10^{-13} 立方米、 2.0×10^{-13} 立方米、 1.8×10^{-13} 立方米、 1.6×10^{-13} 立方米、 1.4×10^{-13} 立方米、 1.2×10^{-13} 立方米、 1.0×10^{-13} 立方米、或 0.8×10^{-13} 立方米之一磨損損失體積。在一個實施例中，該覆層包含Ni-B- TiO_2 。

【0190】 在各個實施例中，該覆層（例如包含Ni-Co- TiO_2 之一金屬-陶瓷覆層）具有小於約 4×10^{-13} 立方米、 3.5×10^{-13} 立方米、 3×10^{-13} 立方米、 2.5×10^{-13} 立方米、 2.2×10^{-13} 立方米、 2.0×10^{-13} 立方米、 1.8×10^{-13} 立方米、或 1.6×10^{-13} 立方米之一磨損損失體積。

【0191】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層窄至少約5%、10%、15%、20%、或30%之一磨損痕跡寬度，且有用範圍可在該等值之任意者之間來選擇（例如，約5%至30%、約5%至20%、或約5%至10%）。

【0192】 磨損痕跡係利用承載於一磨損尖端上之負荷（例如，一陶瓷或塑膠球）重複通過覆層之一段達一設定持續時間（通常5分鐘）及總通過距離（通常約20米）來形成。接著量測痕跡之結構及寬度。

【0193】 在一個實施例中，覆層具有小於約280微米、270微米、260微米、250微米、240微米、230微米、225微米、220微米、或210微米之一磨損痕跡寬度。在一個實施例中，該覆層包含Zn-Ni- Al_2O_3 。

【0194】 在一個實施例中，覆層具有小於約90微米、80微米、70微米、65微米、60微米、或55微米之一磨損痕跡寬度。在一個實施例中，該覆層包含Au-Ni- TiO_2 。

【0195】 在各個實施例中，覆層（例如，包含Ni-Co- TiO_2 之一金屬-陶瓷覆層）具有小於約380微米、360微米、350微米、340微米、330微米、320微米、或310微米之一磨損痕跡寬度。

【0196】 在一些實施例中，金屬-陶瓷覆層之電阻率及/或電導率實質上與在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層相同。在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、

及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層之約 ± 3 、2.5、2、1.5、或1%內之電阻率及/或電導率。

【0197】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層具有實質上與在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層相同或大於其之一耐腐蝕性。

【0198】 在一個實施例中，該金屬-陶瓷覆層具有與在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層實質上相同或大於其之一腐蝕電位及/或實質上與其相同或小於其之腐蝕電流密度。

【0199】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大之一腐蝕電位及/或小於約90%、95%、97%、98%、或99%之腐蝕電流密度。

【0200】 在某些實施例中，該金屬-陶瓷複合覆層包含於該覆層之表面上之一鈍化層。

【0201】 該物品或表面可包含位於該金屬-陶瓷覆層之下或頂上的至少一個額外覆層。該等額外覆層可藉由在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前或之後產生額外覆層來提供，如熟習此項技術者所瞭解。相較於在無該陶瓷相之情形下之一對應覆層組合（即，與金屬-陶瓷複合覆層對應、但無陶瓷相之覆層之下或頂上之該至少一個額外覆層），覆層之組合可具有經改善物理及/或化學性質。

【0202】 在某些實施例中，該物品或表面包含位於該金屬-陶瓷覆層之下或頂上的至少一個額外覆層；且覆層之該組合具有實質上相同於或大於在無該陶瓷相之情形下之一對應覆層組合及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層組合之耐腐蝕性。

【0203】 在某些實施例中，覆層之該組合具有實質上相同於或大於在無該陶瓷相之情形下之一對應覆層組合及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層組合之一耐腐蝕性；且具有小於在無該陶瓷相之情形下之一對應覆層組合及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層組合之一磨損損失體積，及/或大於在無該陶瓷相之情形下覆層之一對應覆層組合及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層組合之一維氏硬度。

實例

【0204】 實驗工作之以下說明進一步藉由實例說明本發明：

實例 1

【0205】 此實例展示使用無電鍍覆之一鎂合金之溶膠增強之Ni-P-ZrO₂覆層，且研究該覆層之微結構、微硬度及腐蝕性質。

方法

鎂合金板之製備

【0206】 使用粒度 (grit) 為[#]1200之SiC砂紙機械拋光40×25×3立方毫

米之鎂合金AZ31板，在50克/升NaOH及10克/升Na₃PO₄·12H₂O溶液中於60℃下清潔10分鐘，在110毫升/升HNO₃及125克/升CrO₃溶液中於約25℃下酸洗40秒，然後藉由38.5體積%HF於約25℃下活化10分鐘。樣品在各步驟之後經水洗滌。

無電鍍覆程序

【0207】 在二種鍍覆浴液中實施連續無電製程。浴液組成及操作條件闡釋於表1中。首先在浴液A中鍍覆樣品以沈積高磷內層，然後在浴液B中鍍覆以沈積ZrO₂外層。使用Yang等人2011年於《應用奈米科學》1 (1) : 19-26 (*Applied Nanoscience* 1 (1) : 19-26) 中所述之第二步製程來製備透明ZrO₂溶膠。

【0208】 命名Ni-P/Ni-P-XZrO₂用於闡述雙層覆層，其中X係指浴液B中之溶膠之量（毫升/升）。「Ni-P/Ni-P覆層」意指在塗覆樣品時浴液B不含有任何ZrO₂溶膠。

表1：浴液組成及無電鍍覆參數

浴液 A（內層浴液）			浴液 B（外層浴液）		
浴液成分	數量	條件	浴液成分	數量	條件
NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	15 克/升	pH 值：4.5-5.0 攪拌：200rpm	NiSO ₄ ·6H ₂ O	15 克/升	pH 值：6.0-6.4 攪拌：200rpm
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	30 克/升	溫度：80℃	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	14 克/升	溫度：80℃
乳酸	10-20 毫升/升	時間：120 分鐘	NaCH ₃ COO	10-15 克/升	時間：90 分鐘
檸檬酸	10-20 克/升		NH ₄ HF ₂	5-10 克/升	
HF（40%）	30-50 毫升/升		硫脲	1 毫克/升	
Pb ²⁺	1 毫克/升		ZrO ₂ 溶膠	可變	

形貌、元素組成及微硬度分析

【0209】 雙層Ni-P/Ni-P-XZrO₂覆層之形貌及元素組成係藉由FEI



Quanta 200F FEG ESEM 以及能量色散光譜儀（energy dispersive spectroscopy；EDS）系統來確定。該覆層之晶體結構係使用具有Cu靶之 Bruker D₂ Phaser X-射線繞射（X-ray diffraction；XRD）來確定。試樣表面之維氏微硬度係使用50克之負荷利用15秒之負荷時間來量測。報告各表面之九次量測之平均值。

耐腐蝕性評價

【0210】 電化學測試係使用CHI604D電化學工作站使用典型三電極電解池（three-electrode cell）實施，其中鉑作為反電極、Ag/AgCl作為參考電極，且具有1平方公分暴露面積之覆層試樣作為工作電極。動電位極化係在5重量%NaCl溶液中於約25℃下以1毫伏s⁻¹之一掃描速率來量測。所報告之所有電位均參考Ag/AgCl電極。

【0211】 一鹽霧測試係根據ASTM B117標準（5重量%NaCl於35℃下連續噴霧）來實施。內層Ni-P覆層之孔隙率關於塗覆時間之變化形式係藉由Zhang等人2007年於《應用表面科學》253（11）：5116-5121（*Applied Surface Science* 253（11）：5116-5121）及Lian等人2006年於《表面及塗覆技術》200（20-21）：5956-5962（*Surface and Coatings Technology* 200（20-21）：5956-5962）中所述之方法測試。簡言之，將1平方公分濾紙浸泡於包含NaCl（10克/升）及酚酞（0.1克/升）之溶液中。將濾紙黏貼至鍍覆層上達10分鐘。藉由確定紅色斑點面積對濾紙覆蓋之總面積之比率來評價覆層之相對孔隙率。

結果

覆層之表面及橫截面形貌

【0212】 所有覆層具有為無電Ni-P覆層所共有之一結節狀 (nodular) 表面形貌，如第1圖中所示。單層Ni-P覆層之結節大小小於雙層覆層之結節大小。相較於低磷外層，由於Ni晶粒之較小晶粒大小及增加之成核位點而在高磷內層中觀察到較小之結節大小。在利用溶膠濃度 >25毫升/升所沈積之覆層之表面上觀察到小孔，此可能係由於ZrO₂粒子被洗掉。

【0213】 覆層之總厚度大約為40微米，包含約15微米內層及約25微米外層，如第2圖中所示。覆層之厚度未受浴液B中溶膠濃度之影響。由於晶粒邊界因酸浸處理 (浴液A) 侵蝕而使合金基材與內層覆層之間的介面極粗糙，此可藉由改善覆層與基材之間的機械互鎖而增強覆層黏著。內層與外層之間的介面係均勻的且清潔，而無任何摻和雜質。雙層Ni-P/Ni-P-25ZrO₂覆層之機械破壞展示基材與內層覆層之間的覆層失效，此指示二個層之間的堅固黏著。在無溶膠覆層與添加溶膠之覆層之間未觀察到橫截面形貌之差異。

【0214】 在第2圖中所呈現之EDS結果指示外層之磷 (P) 含量不受溶膠摻雜之影響。內層及外層之磷含量分別係為11.8重量%及5.0重量%，如第2 (f) 圖中所示。二個層之磷梯度係由第2f圖中之箭頭顯示。觀察到覆層中所沈積之小的黑色斑點，如第2c圖中所示。當所添加溶膠之量增加至50毫升/升時，觀察到分佈於整個覆層中之較大沉澱區域 (第2e圖)。覆層中所存在之沉澱物包含19.1重量%Zr (第2f圖)。

覆層之相結構

【0215】 在單層Ni-P覆層之XRD譜中存在一寬Ni (111) 峰，其係為非晶體結構之指示 (第3圖)。相比之下，在雙層Ni-P/Ni-P覆層之XRD譜中看到一陡峭強度峰，此指示具有外層之Ni (111) 組織的一晶體結構。具有

不同P含量之覆層顯示不同晶體結構，此與覆層之EDS結果一致。

【0216】 儘管溶膠摻雜之量不改變沈積物之形貌，但其影響覆層之結晶特徵，如第4圖中所示。鎳晶粒隨溶膠添加增加而越來越無規定向。覆層之磷含量未受溶膠摻雜之影響，此與EDS分析一致。Ni（111）峰強度（第4圖中未示出）對於所有沈積物而言係類似的。

覆層硬度

【0217】 覆層之微硬度隨溶膠添加增加而增加，如第5圖中所示利用25毫升/升溶膠增加至約820 HV之峰。相比之下，無溶膠添加之覆層硬度僅為約660 HV。當溶膠含量增加至50毫升/升時，硬度降低至約730 HV，此可能係由於覆層中ZrO₂粒子之積聚。

腐蝕性能

【0218】 相較於未經塗覆之AZ31合金基材，對於單層及雙層覆層二者均觀察到腐蝕電位之大的正向位移及腐蝕電流密度之降低，如第6圖及表2中所示。高P含量之單層Ni-P覆層具有最正的電位且因此具有最佳耐腐蝕性。儘管溶膠增強之覆層之腐蝕電位小於無溶膠覆層之腐蝕電位，但溶膠增強之覆層之鈍化平台更寬許多且在鈍化狀態中腐蝕電流密度降低更多。

表 2：自極化曲線獲得之腐蝕電位及腐蝕電流密度

試樣	E _{corr} (V) 對 Ag/AgCl	i _{corr} (安/平方公分)
AZ31 基材	-1.458	6.676×10 ⁻⁶
單層 Ni-P 覆層	-0.178	1.243×10 ⁻⁶
雙層 Ni-P/Ni-P 覆層	-0.242	1.054×10 ⁻⁶
雙層 Ni-P/Ni-P-25ZrO ₂ 覆層	-0.321	3.741×10 ⁻⁷
雙層 Ni-P/Ni-P-50ZrO ₂ 覆層	-0.303	1.028×10 ⁻⁶

【0219】 基材單獨及經塗覆基材之鹽霧測試 (salt fog spray test) 之結

果顯示於表3中。Ni-P/Ni-P雙層覆層展示對鹽霧侵蝕之極佳抗性。直至鹽霧測試結束亦未發生滲透至基材中，且雙層覆層表面在大於480小時暴露之後保持良好狀態。在220小時之後僅在雙層Ni-P/Ni-P-15ZrO₂覆層之表面上出現單一黑色腐蝕斑點，此可能係由於鍍覆期間之H₂釋放。

表 3：鹽霧測試之結果

試樣	時間 (h)	失效類型
AZ31 基材	24	均勻腐蝕，其中獲得黑色及粗糙之腐蝕產物
單層 Ni-P 覆層	86	滲透點狀腐蝕，其中覆層脫落
雙層 Ni-P/Ni-P 覆層	480	受控點狀腐蝕，其中基材未受影響
雙層 Ni-P/Ni-P-15ZrO ₂ 覆層	480	受控點狀腐蝕，其中基材未受影響
雙層 Ni-P/Ni-P-25ZrO ₂ 覆層	480	受控點狀腐蝕，其中基材未受影響

【0220】 覆層之厚度隨越長之塗覆時間而線性增加，如第7圖中所示。僅在鍍覆之80分鐘後才達成基材被覆層之完全覆蓋。此很可能係由於此塗覆浴液之低鍍覆速率，該塗覆浴液將一低pH值與使用強錯合劑組合以確保達成覆層之高磷含量。在鍍覆80分鐘之試樣中看到單一紅色斑點。對於鍍覆長於80分鐘之覆層，未觀察到紅色區域。當施加一第二層時，有效地阻止腐蝕介質對基材之滲透。

【0221】 該等結果展示鎂合金之溶膠增強之Ni-P-ZrO₂覆層提供有效耐腐蝕性及期望機械性質。

實例 2

【0222】 此實例展示使用電沈積之鋼薄片之溶膠增強之Zn-Ni-Al₂O₃覆層，且研究該覆層之化學及機械性質。



方法

覆層之製備

【0223】 使用500毫升酸性硫酸鹽浴液來電鍍覆Zn-Ni及Zn-Ni-Al₂O₃覆層。組成及電鍍覆參數匯總於表4中。1小時磁力攪拌之後，藉由添加稀H₂SO₄將pH值自4.8調整至2。基材係25×25毫米之軟鋼薄片，其中二個鎳板在兩側作為陽極。將試樣利用600粒度SiC砂紙機械碾磨且接著在95體積%乙酸及5體積%高氯酸中於20伏下電拋光達3分鐘，隨後用蒸餾水洗滌並立即放置於電解液中。電沈積之後，將鍍覆樣品用蒸餾水及乙醇洗滌，並空氣乾燥。

表 4：Zn-Ni 沈積之組成及操作參數

成分	操作參數
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	pH = 2
NiSO ₄ ·6H ₂ O	T：40°C
NaSO ₄ （80 克/升）	時間：10 分鐘
	i: 80 毫安/平方公分
	Ni ²⁺ /Zn ²⁺ 離子比：1
	攪拌速度：600 rpm

【0224】 透明Al₂O₃溶膠係如下製備。以0.01:12.4之莫耳比使用97%三-第二丁醇鋁（Al tri-sec-butoxide；ATSB）及蒸餾水。將少量無水乙醇添加至燒杯中以溶解ATSB。在磁力攪拌下，緩慢添加去離子水。添加30%硝酸以將pH值調整至3.5並使溶液成膠狀。將溶液於60°C下攪拌，直至所有白色沉澱溶解為止，此產生透明溶膠。為研究溶膠濃度對Zn-Ni覆層性質之影響，在40°C下將不同溶膠濃度（2-20毫升/升）添加至電沈積浴液。

覆層之表徵

【0225】 覆層之形貌及組成係使用一場發射掃描電子顯微鏡以及一

能量色散光譜儀（EDS）系統分析。使用具有鎢管及旋轉器之一MiniPal 2 PW4025 X-射線光譜儀（XRF）用於組成分析。覆層之相結構係使用X射線繞射（XRD）利用Cu K α 輻射（V= 40千伏，I = 40毫安）測定。繞射圖案係在20-90°範圍內之 2θ 以0.02°/秒之掃描速率及0.1秒/步之步長來記錄。所有化學組成值係使用XRF及EDS以重量百分數引用，其代表至少三次量測之平均值。晶粒大小量測係根據謝樂線展寬方程式（Scherrer line broadening equation）實施。

【0226】 微硬度係利用一維氏硬度測試儀使用100克之負荷以15秒之負荷時間量測。線性往復式磨損測試係使用一NANOVEA摩擦計實施。使用直徑6毫米之一ZrO₂球作為磨粒球，且測試係在0.5 N下及以100 rpm於室溫下以及約50%之相對濕度、無潤滑實施5分鐘。

電化學分析

【0227】 覆層之流電性能係基於開路電位（open circuit potential；OCP）評價。覆層之耐腐蝕性係在開路電位下在 10^{-2} 至 10^5 赫茲之頻率下使用一電化學工作站在3.5重量%NaCl電解液中藉由動電位極化曲線及電化學阻抗譜（electrochemical impedance spectroscopy；EIS）估測，其中擾動電壓之幅值係為10毫伏。所有腐蝕測試均在室溫約25°C下使用一標準平板電解池（standard flat cell）利用三電極系統實施：鉑網作為輔助電極，飽和甘汞電極（Saturated Calomel Electrode；SCE）作為參考電極且經塗覆樣品作為工作電極。極化曲線係在0.01毫伏/秒之恆定掃描速度下量測。腐蝕電流密度及腐蝕電位係基於塔菲爾外推（Tafel's extrapolation）來確定。所有試樣之暴露表面積均為1平方公分。使用ZVIEW程式測定等效電路（electrical circuit；EC）。

【0228】 鹽霧測試係基於ASTM-B117標準使用5重量%NaCl溶液實施。在覆層試樣之中心僅暴露1.5×1.5平方公分面積。

結果

覆層之 Ni 含量及微硬度

【0229】 當溶膠濃度>12.5毫升/升溶膠時，覆層之Ni含量降低，如第8圖中所示。第9圖顯示一代表性XRF結果。Fe峰係由鋼基材產生。當溶膠濃度在浴液中增加直至6毫升/升時，硬度自208 HV₁₀₀顯著增加至293 HV₁₀₀。添加12毫升/升及20毫升/升分別使硬度降低至244 HV₁₀₀及200 HV₁₀₀。

覆層之相結構

【0230】 如第10圖中所示，使用<6毫升/升溶膠沈積之覆層保持單一γ相—Zn-Ni覆層之期望相結構。當溶膠之量增加直至12毫升/升時，出現與η相對應之低強度之極低峰。然而，當使用20毫升/升溶膠時，由於覆層之Ni含量降低，相結構包含二個γ-Ni₅Zn₂₁及η相之混合物。藉由XRD未檢測到Al₂O₃峰，此表明與Al₂O₃相關聯之相濃度低於XRD之檢測限值。

【0231】 當浴液中之溶膠濃度增加直至12毫升/升時，觀察到晶粒大小自30奈米至23奈米之對應降低。所有覆層之晶粒大小均為奈米標度，此證實Zn-Ni及Zn-Ni-Al₂O₃複合覆層之奈米晶體結構。

攪拌速度之影響

【0232】 當攪拌速度自600 rpm加倍至1200 rpm時，覆層之Ni含量降低，如第11圖中所示，而如第12圖中所示覆層之微硬度增加。此指示隨著攪拌速度增加，更多氧化鋁溶膠併入至覆層中。對於在較高攪拌速度（1200

5

rpm) 下沈積之Zn-Ni覆層而言，峰變寬且峰強度降低更顯著，如第13圖中所示。在較高攪拌速度下，晶粒大小藉由溶膠濃度增加直至12毫升/升而自27奈米降低至17奈米。此外，利用12毫升及20毫升/升溶膠在1200 rpm下沈積之覆層相較於在600 rpm下沈積之覆層， η 相峰強度較高，此證實在增加之攪拌速度下Ni含量降低。

覆層之表面及橫截面形貌

【0233】 添加 Al_2O_3 溶膠顯著影響Zn-Ni覆層之形貌及晶粒大小二者，如第14圖中所示。由於不存在溶膠（第14a圖），因此觀察到平均大小為6微米之相對均勻半球形結節。對於利用溶膠沈積之覆層而言，覆層表面較光滑，具有約2微米之較精細結節。對於利用6毫升/升溶膠製備之覆層而言，觀察到花椰菜狀形貌（第14c圖）。

【0234】 電沈積層之結晶及生長受溶液中溶膠之存在的影響。隨著溶液中溶膠濃度之增加（12毫升/升，第14d圖），觀察到花椰菜簇之大小減小。利用20毫升/升溶膠（第14e圖），觀察到堆疊於彼此之上之薄細長結晶片及六邊形條。此形貌類似於具有六邊形柱形貌之Zn覆層。

【0235】 Zn-Ni覆層展現穿透覆層至基材之裂紋，此在溶膠增強之覆層中幾乎不存在，如第15圖中所示。

【0236】 在1200 rpm之攪拌速度下利用或未利用2毫升/升溶膠沈積之覆層之表面形貌類似於彼等在600 rpm下所製備者，如第16b圖中所示。然而，對於利用6毫升或12毫升/升溶膠製備之覆層而言，在1200 rpm下觀察到於600 rpm下未觀察到之複合物（第16c圖、第16d圖）。此表明較高之攪拌速度減小覆層之結節大小，此提供更光滑之表面形貌。

覆層之耐磨性

【0237】 在溶膠存在時沈積之溶膠增強之Zn-Ni-Al₂O₃複合覆層上之磨損痕跡比Zn-Ni覆層窄且淺，如第17a圖、第17c圖及表5中所示。耐磨性顯示隨溶膠濃度增加而降低。此可係由於微硬度因Ni含量減少而降低。

表5：利用不同氧化鋁溶膠濃度在1200 rpm下沈積之Zn-Ni覆層之磨損痕跡寬度及耐磨性

浴液中之 Al ₂ O ₃ 溶膠濃度(毫 升/升)	磨損痕 跡 (微 米)	磨損損失體積 (10 ⁻³ 立方毫米)	微硬度 (HV ₁₀₀)
0	292	7	237 ± 16
2	255	4	276 ± 14
6	225	3	312 ± 26
12	330	10	224 ± 26
20	391	17	184 ± 11

覆層之耐腐蝕性

【0238】 覆層之OCP值隨著溶膠濃度增加而正向移位，此顯示腐蝕電流密度降低之趨勢，如第18圖中所示。隨著溶膠增加直至6毫升/升，腐蝕電位正向移位，且腐蝕電流密度降低，如第19圖及表6中所示。然而，高於6毫升/升溶膠，觀察到腐蝕電流密度增加而耐腐蝕性降低。此可係由於隨著溶膠增加Ni含量降低且覆層結構改變。

表6：自極化曲線提取之腐蝕參數

浴液中之 Al ₂ O ₃ 溶 膠 (毫升/升)	腐蝕電位 (毫伏)	腐蝕電流密度 (微安/平方公分)
0	-1048	6
2	-1032	3.5
6	-1013	0.8
12	-1002	2
20	-971	10.5

【0239】 自EIS數據產生之覆層的阻抗曲線展示二個環路：在高頻率下之一大電容性環路，其稍微受抑制，及在低頻率下之一感應環路，其表徵為 Z_{real} 及 Z_{img} 降低，如第20圖中所示。在EC中，CPE係為恆定相元件（constant phase element）， R_{ct} 係為電荷轉移電阻， R_1 及 L_1 係與感應環路相關聯之元件，且 R_s 係為未補償溶液電阻。表7中所示電路元件之計算值顯示在浴液中具有6毫升/升溶膠之Zn-Ni覆層具有 R_{ct} 之最大值，且因此展現所測試覆層之最佳耐腐蝕性。

表7：Zn-Ni合金及複合覆層於3.5%NaCl溶液中之等效電路中之元件的擬合值

浴液中之 Al_2O_3 溶膠 (毫升/升)	R_s ($\Omega\ cm^2$)	CPE ($F\ cm^2$)	R_{ct} ($\Omega\ cm^2$)	L_1 (H)	R_1 ($\Omega\ cm^2$)
0	15	0.00085	45	15	150
2	11	0.00022	145	10	170
6	14	0.00001	365	20	850
12	17	0.0001	220	20	400
20	11	0.0009	52	38	150

【0240】 在暴露於鹽霧約24小時之後，所有覆層表面上顯示白鏽。在約1560小時之後利用浴液中6毫升/升氧化鋁溶膠之Zn-Ni覆層上首次觀察到紅鏽，與此相比無溶膠之Zn-Ni合金覆層上係約1486小時後觀察到。二種覆層之紅鏽形成時間均較文獻中關於無鈍化之Zn-Ni覆層所報告之值(Baldwin等人1993年《腐蝕劑科學》35(5-8):1267-72(*Corros Sci.* 35(5-8):1267-72); Ganesan等人2007年《表面及塗覆技術》201(18):7896-904(*Surface and Coatings Technology* 201(18):7896-904); Ramanauskas等人1997年《表面及塗覆技術》6:92(1-2):16-21(*Surface and Coatings Technology* 6:92(1-2):16-21))較佳。

【0241】 在鹽霧測試之後在經侵蝕試樣上實施XRF及XRD測試。對



於二種覆層，除Zn、Ni及Fe外亦檢測Cl（第21圖）。XRD分析揭示主要腐蝕產物係氯化鋅氫氧化鋅水合物（ $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、水鋅礦（ $2\text{Zn}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ）及氫氧化鋅（第22圖）。

【0242】 該等結果展示使用6毫升/升溶膠之鋼薄片之溶膠增強之Zn-Ni- Al_2O_3 覆層改善覆層之耐腐蝕性，而不影響覆層之Ni含量或相結構。

實例 3

【0243】 此實例展示使用電鍍覆之黃銅板之溶膠增強的Au-Ni- TiO_2 奈米複合覆層，並研究覆層之化學及機械性質。

方法

覆層之製備

【0244】 將Au-Ni及溶膠增強之Au-Ni- TiO_2 複合覆層電鍍覆於包含64重量% Cu及36% Zn之黃銅板基材（ $20 \times 15 \times 0.6$ 立方毫米）上。為阻止Cu基材與Au之間的相互擴散，將約7微米厚之亮Ni層沈積於基材表面上。將基材以10毫安/平方公分電流密度於 80°C 下在鹼性溶液中預處理30秒，接著以20毫安/平方公分電流密度在室溫下在HF溶液中電活化20秒。基材在電鍍覆之前在蒸餾水中沖洗。

【0245】 TiO_2 溶膠係如NZ 578038中所述製備。將8.68毫升原鈦酸四丁基酯（tetrabutylorthotitanate） $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ 溶解於35毫升乙醇及2.82毫升二乙醇胺之溶液中。磁力攪拌2小時之後，藉由在磁力攪拌下逐滴添加0.45毫升去離子水及4.5毫升乙醇使溶液水解。電解液組成及鍍覆參數列示於表8中。

表8：電鍍覆浴液組成及鍍覆參數

浴液組成及鍍覆參數	數值或數量
KAu(CN) ₂	2 克/升
NiSO ₄	2 克/升
C ₆ H ₈ O ₇	10 克/升
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O	13 克/升
TiO ₂ 溶膠	0-50 毫升/升
pH 值	3.8±0.2
鍍覆時間	10 分鐘
溫度	40±2°C
電流密度	10 毫安/平方公分
攪拌速度	200 rpm

形貌、組成及奈米硬度分析

【0246】 Au-Ni-TiO₂覆層之表面形貌及組成係如實例1中所述分析。覆層之相結構係藉由XRD利用Cu K α 輻射（V=30千伏，I=15毫安）來表徵。繞射圖案係在20°至80°之2 θ 範圍內以1°/分鐘之掃描速率來記錄。複合覆層中TiO₂奈米粒子之形貌及分佈係藉由透射式電子顯微鏡（transmission electron microscope；TEM）使用FEI Tecnai F20-ST場致發射槍顯微鏡來研究，該場致發射槍顯微鏡配備有一能量色散X射線（EDX）裝置、gatan成像過濾器(gatan imaging filter, GIF)且具有掃描透射式電子顯微鏡(scanning transmission electron microscopy；STEM)能力。

【0247】 奈米壓痕測試係在奈米壓痕儀（Nanoindentor）（Hyston, USA）上實施。由於表面粗糙度低於10奈米之水準，因此利用一Berkevich金剛石尖端在初始覆層樣品上執行九條壓痕至50奈米之峰深度以用於奈米硬度量測。抗奈米劃痕性測試係利用一1000 μ N恆定負荷利用一圓錐形尖端執行達10微米距離。

【0248】 覆層之磨損性質係使用一微摩擦計（Nanovea, USA）利用6



毫米直徑之一紅寶石球作為摩擦配對物來測試。使用10米之總滑行距離以及1 N之負荷及2米/分鐘之滑行速度。所有磨損測試均係在乾燥無潤滑狀態下在約25°C下執行。覆層上之磨損痕跡影像係使用一高解析度光學顯微鏡觀察。

【0249】 樣品之電阻率係使用系統源表 (System Source Meter) (Keithley 2602) 藉由四點探針方法量測。在測試期間，將四點探針以共線方式彼此間以相同間距放置於試樣表面上。電流經過二個外部探針並量測二個內部探針之間的電位。慮及覆層之厚度 (d) 遠短於長度，因此電阻率 (ρ) 係使用以下方程式獲得。

$$\rho = (\pi/\ln 2) (V/I) \times d$$

【0250】 每一試樣執行10次測試，且將電阻率值轉換為電導率值。

結果

溶膠增強之奈米複合物Au-Ni-TiO₂覆層之微結構

【0251】 所測試所有Au-Ni覆層之XRD圖案顯示典型半晶體結構，如第23圖中所示。未看到複合覆層之TiO₂峰，可能係由於低數量之TiO₂粒子及高強度之其他繞射峰。覆層之主要平面係為Au (111)、Au (200)、Ni (200)、Au (220) 及Au (311)。

【0252】 覆層橫截面形貌之分析顯示Ni覆層之厚度係為大約7.2微米，如第24圖中所示。覆層與基材之間存在一清晰邊界，且在覆層之介面處未觀察到中斷或裂紋。所有覆層均以約1.2微米之一均一厚度緊密結合，此指示約0.125微米/分鐘之一鍍覆速率。溶膠增強之Au-Ni-TiO₂複合覆層展現一均勻結構，而無可見TiO₂粒子。

【0253】 Au-Ni覆層表現出典型顆粒形貌，其中一較大突出大小為約400奈米，如第25 (a) 圖中所示。12.5毫升/升TiO₂溶膠增強之複合覆層具有具有大小為約300奈米之一均一球狀結節結構 (第25 (b) 圖)。在50毫升/升TiO₂溶膠增強之複合覆層之表面上觀察到許多大小為約50奈米至150奈米之黑色點，如由第25 (c) 圖中之白色箭頭所指示。一些黑色點可歸因於TiO₂奈米粒子所形成之簇，此乃因彼等區域中之Ti濃度高於其他區域中之Ti濃度。在圍繞該等簇之區域中形成多孔結構。其他黑色點係空隙，此可能歸因於電沈積製程期間之H₂釋放。

溶膠增強之奈米複合物Au-Ni-TiO₂ 覆層之機械性質

【0254】 在低溶膠濃度下，隨著TiO₂濃度增加直至12.5毫升/升TiO₂，奈米硬度增加且劃痕位移減少，如第26圖中所示。12.5毫升/升TiO₂溶膠增強之複合覆層具有 3.20 ± 0.15 GPa之一奈米硬度及 22.5 ± 4.3 奈米之劃痕位移。當TiO₂濃度增加至50毫升/升時，奈米硬度降低至 2.66 ± 0.12 GPa，且劃痕位移增加至 32.3 ± 2.1 奈米。

【0255】 Au-Ni覆層展現出最大磨損損傷，其中一痕跡寬度為 95 ± 3 微米。相比之下，TiO₂溶膠增強之Au-Ni-TiO₂覆層之磨損痕跡寬度較窄，其中對於12.5毫升及50毫升/升TiO₂溶膠增強之覆層寬度分別為 65 ± 4 微米及 82 ± 4 微米。

【0256】 12.5毫升/升TiO₂溶膠增強之Au-Ni-TiO₂複合覆層展現出所測試之覆層之最佳耐磨性，其中一磨損體積損失為 $76.3 \pm 4.2 \times 10^{-6}$ 立方毫米。Au-Ni覆層及50毫升/升複合覆層之磨損體積損失分別為 $238.2 \pm 8.3 \times 10^{-6}$ 立方毫米及 $153.2 \pm 7.7 \times 10^{-6}$ 立方毫米。

溶膠增強之奈米複合物Au-Ni-TiO₂覆層之電阻率

【0257】 隨著TiO₂溶膠含量增加，電阻率增大且電導率降低，如第27圖中所示。對於50毫升/升複合覆層，電阻率係為 $3.38 \pm 0.05 \text{ (}\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m)}$ 且電導率係為 $50.9 \pm 0.8 \text{ (%IACS)}$ ，與此相比Au-Ni覆層為 $3.25 \pm 0.03 \text{ (}\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m)}$ 及 $52.9 \pm 0.5 \text{ (%IACS)}$ 。

溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之強化機制

【0258】 溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之經改善強度可主要歸因於以下二個因素：（1）來自奈米晶體Au基質之晶粒大小細化強化，及（2）來自TiO₂奈米粒子之分散強化。

【0259】 溶膠增強之複合覆層之晶粒大小係根據謝樂公式（Scherrer's formula）自XRD譜圖計算且結果顯示於表9中。12.5毫升/升溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之晶粒大小最低。

表9：溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之晶粒大小

組成及條件	晶粒大小（奈米）
Au-Ni覆層	14.1 ± 0.4
Au-Ni-12.5毫升/升TiO ₂ 複合覆層	10.5 ± 0.3
Au-Ni-50毫升/升TiO ₂ 複合覆層	12.4 ± 0.3

【0260】 藉由高角度環狀暗視野（high angle annular dark-field；HAADF）技術成像且使用奈米級探針EDX分析之溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之微結構檢查顯示出3奈米至12奈米之TiO₂奈米粒子均勻地分散於覆層基質中。

【0261】 覆層之平均摩擦係數顯示於表10中。12.5毫升/升TiO₂溶膠增強之覆層具有最低之摩擦係數。

表10：溶膠增強之Au-Ni-TiO2奈米複合覆層之摩擦係數

組成及條件	平均摩擦係數
Au-Ni覆層	0.701
Au-Ni-12.5毫升/升TiO ₂ 複合覆層	0.663
Au-Ni-50毫升/升TiO ₂ 複合覆層	0.751

【0262】 覆層之磨損速率與覆層表面硬度成反比且與摩擦係數成正比（Hou及Chen，2011年《應用表面科學》257：6340-6346（*Appl. Surf. Sci.* 257: 6340-6346））。此實例之結果顯示添加12.5毫升/升TiO₂溶膠硬度且降低摩擦係數，此指示經改善之耐磨性。

【0263】 該等結果展示出藉由電沈積之黃銅基材之溶膠增強之Au-Ni-TiO₂覆層提供增強之機械性質、有效耐劃痕及耐磨性、及類似於純Au-Ni覆層之電阻率。

實例 4

【0264】 此實例檢查一溶膠增強之電鍍覆Au-Ni覆層之奈米結構。使用一市售22CT Au/Ni溶液（6621）使預塗覆有大約7微米亮鎳之一黃銅基材經受電鍍覆。電鍍覆之後進行預處理及電活化。所有覆層之鍍覆參數相同。

【0265】 覆層中該等粒子之晶粒細化及分佈係使用透射式電子顯微鏡（TEM）表徵。覆層之TEM影像顯示於第28圖中。晶粒分佈係使用自動化粒徑分析自該等影像量測。第28圖及表11中呈現之結果顯示在基質中納入TiO₂溶膠使晶粒大小顯著減小至較TiO₂粉末更大之程度。

表 11：Au-Ni 覆層之晶粒大小分佈

覆層	晶粒大小範圍（奈米）	平均晶粒大小（奈米）	超過Au-Ni之晶粒大小之降低%
Au-Ni	22-27	28.8	
具有TiO ₂ 粉末之Au-Ni	19-34	26.4	8.3



具有12.5毫升/升TiO ₂ 溶膠之 Au-Ni	16-31	22.2	22
---	-------	------	----

【0266】 含有TiO₂溶膠之Au-Ni的繞射圖案類似於未強化覆層之繞射圖案，如第29圖中所示，此指示TiO₂係為非晶形。相比之下，包含TiO₂粉末之覆層的繞射圖案指示存在晶體TiO₂。

【0267】 在利用TiO₂粉末製備之Au-Ni覆層的表面上觀察到大的TiO₂粒子（第30a圖），此證實在電鍍覆所需之相對低之攪拌速度下浴液中粒子積聚直至200奈米。此大小及數量之粒子不能促進分散強化，且對晶粒細化僅具有一有限影響。相比之下，在TiO₂溶膠增強之覆層中觀察到大量陶瓷粒子（第30b圖），此提供高數量之晶粒破壞點。粒子之表觀大小範圍係為3奈米至20奈米。大約2%之影像包含陶瓷粒子。

實例 5

【0268】 此實例檢查一溶膠增強之電鍍覆NiB覆層之表面形貌及耐磨性。

【0269】 在添加或不添加12.5毫升/升TiO₂溶膠至鍍覆組合物之情況下電鍍覆一軟鋼基材以沈積一NiB覆層。浴液組成及條件闡述於表12中。

表12：浴液組成及電鍍覆參數

浴液組分	數量	條件
硫酸鎳六水合物	240 克/升	溫度：45℃
氯化鎳六水合物	45g/L	pH 3.5±0.1
硼酸	30 克/升	電流密度：10-20 毫安/
二甲基胺硼烷	3 克/升	平方公分
		時間：30-60分鐘

【0270】 溶膠增強之NiB覆層具有較僅NiB覆層顯著光滑之表面（第31圖）。溶膠增強之覆層相較於未經增強之覆層，在一7N負荷下亦具有耐磨 5

性之58%的改善。NiB覆層之磨損體積係為 2.46×10^{-13} 立方米且溶膠增強之覆層之磨損體積係為 1.05×10^{-13} 立方米，改善50%。相比之下，一粉末摻雜之覆層具有 1.05×10^{-13} 立方米之一磨損體積，僅提供磨損體積損失之21%改善。

實例6

【0271】 此實例展示使用電鍍覆之軟鋼之溶膠增強之Ni-Co-TiO₂覆層，並研究覆層之化學及機械性質。

方法

覆層之製備

【0272】 Ni-Co覆層及溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層係使用一經修改瓦茲浴液（watt's bath）進行電鍍覆。浴液係使用Sigma分析級試劑製備且含有250克/升NiSO₄·6H₂O、40克/升NiCl₂·6H₂O、30克/升CoSO₄·7H₂O、35克/升H₃BO₃及0-50毫升/升TiO₂溶膠。浴液之pH值係藉由H₂SO₄及NaOH調整至3.5左右。TiO₂溶膠係如NZ 578038中所報告進行製備。

【0273】 電鍍覆系統係由一軟鋼試樣作為陰極及一Ni板作為陽極組成。使用SiC砂紙將該等鋼基材機械拋光至#1200之粒度，接著在乙醇中超音波脫脂並在1莫耳/升HCl溶液中預處理2分鐘。接著，將基材用蒸餾水充分沖洗，並藉由使用一TENMA 72-8355直流電源供應器電鍍覆。將電解液以400 rpm之速率磁力攪拌並維持在55°C下。電流密度設定為2 A/dm²，且塗覆實施30分鐘。

覆層表徵

【0274】 覆層之形貌及組成係使用一場發射掃描電子顯微鏡（FEI

Quanta 200) 以及一能量色散光譜儀 (EDS) 系統來分析。覆層之相結構及較佳定向係使用具有Cu-K α 輻射之在30千伏及10毫安下操作之 (D2 Bruker X-射線繞射儀) 藉由XRD來確定。TEM分析係藉由使用一FEI Tecnai T12透射式電子顯微鏡來實施。

【0275】 維氏微硬度係使用100克之負荷以15秒之保持時間量測。硬度之結果係為5次量測之平均值。覆層之磨損性質係在25°C、約50%之相對濕度及乾燥無潤滑狀態下在空氣中使用微摩擦計 (Nanovea, USA) 測試。所有磨損測試均係在5 N之負荷、2米/分鐘之滑行速度及6毫米之接觸半徑下執行20米之總滑行距離。電化學測試係使用典型三電極系統在電化學工作站 (CHI604D) 中實施。動電位極化測試係在3.5重量% NaCl溶液中於室溫下以1毫伏s⁻¹之一掃描速率實施。

結果

覆層之XRD譜

【0276】 Ni-Co及溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層之X射線繞射 (XRD) 圖案顯示於第32圖中。所有繞射圖案均呈現為具有Ni (111)、Ni (200) 及Ni (220) 之峰的一面心立方固溶體 (face centered cubic solid solution)。自溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層未看到TiO₂峰，此可能係由於低數量之TiO₂奈米粒子分散於整個覆層中。

覆層之橫截面

【0277】 Ni-Co覆層及溶膠增強之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層之橫截面形貌係藉由ESEM分析，如第33圖中所示。所有覆層具有大約9微米之一相似厚度。覆層之沈積速率隨鍍覆溶液中溶膠含量之增加實質上保持恆定。 S

在Ni-Co或溶膠增強之Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂覆層之介面處未觀察到缺陷或裂縫（第33（a）圖及第33（b）圖）。此表明鋼基材與覆層之間的良好黏著。在Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂覆層之橫截面中未觀察到明顯TiO₂粒子。

【0278】 利用浴液中50毫升/升之TiO₂溶膠濃度，在覆層中可看到分離及裂紋-參見第33（c）圖。沿裂紋存在小的Ti富集區域，此由EDS探針確認。少量TiO₂溶膠之添加傾向於造成TiO₂奈米粒子之積聚，且在晶粒邊界處產生一多孔結構，此導致覆層黏著之一劣化。

微硬度

【0279】 表13呈現如此沈積之Ni-Co-TiO₂奈米複合覆層的微硬度值隨浴液中TiO₂溶膠濃度之變化。Ni-Co覆層（無TiO₂溶膠）之微硬度係為約651 HV。在一低溶膠濃度下，微硬度隨溶膠添加增加而顯著增加。當TiO₂溶膠濃度係為12.5毫升/升時，微硬度增加至約834 HV之一峰值。TiO₂溶膠濃度之進一步增加導致覆層微硬度之降低。當溶膠濃度等於或大於20毫升/升時，覆層之微硬度降至與純Ni-Co覆層相同之水準。

【0280】 微硬度之改善可歸因於由於覆層基質中之高度分散之TiO₂奈米粒子所致之分散強化（dispersion hardening）。

表 13：溶膠增強之 Ni-Co-TiO₂ 奈米複合覆層之微硬度隨 TiO₂ 溶膠濃度之變化

TiO ₂ 溶膠濃度（毫升/升）	微硬度（HV ₅₀ ）
0	650.6 ±5
2.5	686.6 ±6.5
5	739 ±10.2
10	798.2 ±11.4
12.5	833.8 ±12.1
15	736.4 ±6.9



20	657.2 ±8.7
50	655 ±6.8

【0281】 第34圖顯示Ni-Co及溶膠增強之Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂覆層之TEM影像及電子繞射圖案。Ni-Co覆層顯示一混合晶體結構，此係由第34 (a) 圖中之所插入電子繞射圖案來確認。在溶膠增強之覆層中，平均大小低於15奈米之高度分散之TiO₂奈米粒子均勻地分佈於整個覆層中，如第34 (b) 圖中所示。此結果展示將12.5毫升/升TiO₂溶膠添加至電解液可有效地避免粒子積聚並產生TiO₂奈米粒子於覆層基質中之高度分散，當在上文所指示條件下塗覆時，此顯著改善覆層之機械性質。

耐磨性

【0282】 研究了Ni-Co-TiO₂覆層之摩擦學及磨損性質。下表14顯示覆層之平均摩擦係數。

表 14：Ni-Co 及 Ni-Co-TiO₂ 覆層之摩擦係數

覆層	平均摩擦係數
Ni-Co覆層	0.619 ±0.031
Ni-Co-12.5毫升/升TiO ₂ 複合覆層	0.547 ±0.027
Ni-Co-50毫升/升TiO ₂ 複合覆層	0.579 ±0.029

【0283】 Ni-Co覆層相較於溶膠處理之覆層具有最高摩擦係數 (0.619)。利用12.5毫升/升溶膠產生之覆層顯示出0.547之平均摩擦係數。Ni-Co-50毫升/升TiO₂之平均摩擦係數增加至0.579。

【0284】 Ni-Co-TiO₂覆層之摩擦係數降低可能係由於覆層基質中之TiO₂奈米粒子在磨損過程期間可充當固體潤滑劑。

【0285】 相較於12.5毫升/升TiO₂，使用50毫升/升TiO₂溶膠導致摩擦係數增加及較粗糙之覆層表面。然而，此摩擦係數仍低於Ni-Co覆層。

【0286】 Ni-Co覆層及溶膠增強之奈米複合物Ni-Co-TiO₂覆層之磨損痕跡影像、磨損痕跡寬度及磨損體積損失顯示於第35圖及表15中。

表 15：Ni-Co 及 Ni-Co-TiO₂ 覆層之磨損痕跡寬度、磨損體積損失及磨損深度

浴液中之 TiO ₂ 溶膠 (毫升/升)	磨損痕跡 (微米)	磨損深度 (微米)	磨 損 損 失 體 積 (10 ⁻¹³ m ³)
0	409	6.98 ±0.349	4.59 ±0.229
12.5	308	3.96 ±0.198	1.47 ±0.074
50	340	4.82 ±0.241	2.19 ±0.109

【0287】 可觀察到Ni-Co覆層具有一相對寬之磨損痕跡，其中寬度、深度及體積損失分別為約409微米、約7.0微米及約4.59×10⁻¹³立方米。磨損表面上存在清晰的犁線 (plowing line) 及一些大的磨損碎屑。

【0288】 將TiO₂溶膠添加至鍍覆溶液之後，磨損面積減小且犁線 (plough line) 變得較淺且較均一。

【0289】 在利用12.5毫升/升溶膠產生之覆層上，對應磨損痕跡寬度及磨損體積損失分別降低至約308微米、約3.96微米及約1.47×10⁻¹³。耐磨性之此顯著改善係與覆層之增加之硬度及降低之摩擦係數有關。儘管Ni-Co-50毫升/升TiO₂覆層之硬度與Ni-Co覆層處於相同水準，但由於其較低之摩擦係數而使耐磨性（約340微米、約4.82微米及約2.19×10⁻¹³）顯著大於純Ni-Co覆層之耐磨性。

覆層之腐蝕性質

【0290】 第36圖呈現Ni、Ni-Co及TiO₂溶膠增強之Ni-Co奈米複合覆層之極化曲線。自動電位曲線獲得之電化學性質列舉於表16中。



表 16：自塔菲爾曲線計算之動電位極化曲線的電化學參數

試樣	E_{corr} (V vs. SCE)	I_{corr} ($\times 10^{-6}$ 安/平方公分)
Ni	-0.385	3.112
Ni-Co	-0.488	7.064
Ni-Co-12.5 毫升 / 升	-0.403	5.244
TiO ₂		
Ni-Co-50 毫升/升 TiO ₂	-0.454	5.903

【0291】 Ni覆層之腐蝕電位 E_{corr} 及腐蝕電流密度 I_{corr} 分別為約-0.385伏及3.112微安/平方公分，而Ni-Co覆層之 E_{corr} 及 I_{corr} 值分別為約-0.488伏及7.064微安/平方公分。原則上，較高之腐蝕電位及較低之腐蝕電流密度指示一較佳之耐腐蝕性。Ni沈積物顯示出較佳之耐腐蝕性，此乃因相較於Ni-Co沈積物其緻密性及無局部缺陷。

【0292】 觀察到溶膠增強之Ni-Co-12.5毫升/升TiO₂覆層之腐蝕電位 E_{corr} 及腐蝕電流密度 I_{corr} 分別為約-0.403伏及約5.244微安/平方公分，此指示相較於Ni-Co覆層一增加之耐腐蝕性。增加之溶膠添加造成複合覆層之耐腐蝕性劣化，如由溶膠增強之Ni-Co-50毫升/升TiO₂覆層的-0.454伏之 E_{corr} 及約5.903微安/平方公分之增加的 I_{corr} 所證明。

【0293】 當添加12.5毫升之TiO₂溶膠時，精細TiO₂奈米粒子均勻地併入至覆層基質中，如第33（b）圖及第34（b）圖中所示。TiO₂奈米粒子嵌入Ni-Co基質中並填充於間隙、裂紋及微孔中，此導致較緻密之微結構。另外，該等奈米大小之TiO₂粒子自身具有高耐腐蝕性且可充當缺陷腐蝕開始及發展之惰性物理障壁，實質上改善覆層之耐腐蝕性。

【0294】 當將50毫升/升TiO₂溶膠添加至電解液中時，耐腐蝕性降低。然而，耐腐蝕性仍大於Ni-Co。

實例7

【0295】 此實例展示使用電鍍覆之黃銅之溶膠增強之Ag-TiO₂覆層，並研究覆層之化學及機械性質。

方法

覆層之製備

【0296】 將純Ag及溶膠增強之Ag-TiO₂奈米複合覆層電鍍覆於黃銅基材(20×20×0.6立方毫米)上。黃銅之組成係為64重量% Cu及36重量% Zn。為阻止Cu離子之相互擴散，首先將約7微米厚之一亮Ni層沈積於基材表面上。在電鍍覆之前，將樣品在10毫安/平方公分電流密度下於80℃下在鹼性溶液中預處理30秒，接著以20毫安/平方公分電流密度在室溫下在含有HF之溶液中電活化20秒。該等樣品在藉由蒸餾水清潔之後進行電鍍覆。

【0297】 TiO₂溶膠係如NZ 578038中所述製備。電解液組成及沈積參數列示於表17中。

表17：電鍍覆浴液組成及鍍覆參數

浴液組成及鍍覆參數	數值或數量
Ag（金屬）	30克/升
KCN（遊離）	120克/升
KOH	25克/升
TiO ₂ 溶膠	0-50毫升/升
PH值	12.5
鍍覆時間	20分鐘
溫度	30±1℃
電流密度	10毫安/平方公分
攪拌速度	200 rpm

覆層之表徵



【0298】 覆層之相結構係藉由X射線繞射 (XRD) 利用Cu K α 輻射 ($V = 30$ 千伏, $I = 15$ 毫安) 來表徵。繞射圖案係在 20° 至 80° 之 2θ 範圍內以 1° /分鐘之掃描速率來記錄。覆層之橫截面影像係使用一場發射掃描電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscope; FESEM) 以及一能量色散光譜儀 (EDS) 系統來研究。

【0299】 複合覆層之微結構及相分佈藉由利用一透射式電子顯微鏡 (TEM) 來研究。TEM分析係在一FEI Tecnai F20-ST場致發射槍顯微鏡 (200 千伏) 上研究, 該場致發射槍顯微鏡配備有一能量色散X射線 (EDX) 裝置、gatan成像過濾器 (GIF) 且具有掃描透射式電子顯微鏡 (STEM) 能力。

【0300】 奈米壓痕測試係於奈米壓痕儀 (Hyston, USA) 上實施。由於表面粗糙度低於10奈米之水準且Ag覆層之厚度係為約10微米, 因此利用一Berkeovich金剛石尖端在初始覆層樣品上在2 mN之恆定負荷下執行九條壓痕至約200奈米之峰深度以用於奈米硬度研究。

電化學分析

【0301】 樣品之電阻率係使用系統源表 (Keithley 2602) 藉由四點探針方法來量測。在測試期間, 將四點探針以共線方式彼此間以相同間距放置於試樣表面上。電流經過二個外部探針並量測二個內部探針之間的電位。

【0302】 在各試樣上執行10次測試, 且將如此獲得之電阻率值轉換為電導率。為估計溶膠添加對銀覆層之電導率的影響, 測試複合覆層之電導率並基於純Ag覆層之電導率繪製一比例柱狀圖。

結果

覆層之X-射線圖案

【0303】 第37圖顯示純Ag覆層及溶膠增強之Ag-TiO₂奈米複合覆層之XRD譜圖的比較。覆層之主要平面係為Ag (111)、Ag (200)、Ag (220)及Ag (311)。在Ag-TiO₂複合覆層中未能看到TiO₂峰，可能係由於低數量之TiO₂奈米粒子及高強度之Ag峰。

覆層之橫截面影像

【0304】 第38圖顯示Ag及溶膠增強之Ag-TiO₂覆層之橫截面形貌，該等覆層係沈積於Ni塗覆之黃銅基材上。Ni覆層之厚度係為約7微米。Ag (第38 (a) 圖) 及溶膠增強之Ag-TiO₂二者具有約10微米之類似厚度，此指示約30微米/小時之一沈積速度。可在Ni層與Ag層之間看到一清晰邊界。該覆層展現一良好黏著，因為在覆層之介面處並未觀察到裂紋及中斷。在溶膠增強之Ag-12.5毫升/升TiO₂覆層之橫截面中未看到明顯的TiO₂奈米粒子 (第38 (b) 圖)。然而，隨著TiO₂溶膠添加增加至20毫升/升，可看到積聚之TiO₂粒子 (第38 (c) 圖中方框所框出) 且在覆層中亦觀察到空隙。

機械性質

【0305】 表18顯示奈米複合物Ag-TiO₂覆層之奈米硬度。Ag覆層之奈米硬度係為約1.33 GPa，純Ag覆層之典型值。添加少量TiO₂溶膠 (5毫升/升) 之後，奈米硬度顯著增加至約1.61 GPa。接著隨著溶膠添加增加，覆層之奈米硬度逐漸增加且在5毫升/升至15毫升/升之範圍內保持高於1.60 GPa之一穩定值。12.5毫升/升TiO₂溶膠增強之複合覆層具有約1.64 GPa之最高奈米硬度，其相較於純Ag改善23.3%。溶膠濃度進一步增加至20毫升/升導致奈米硬度降低至約1.30 GPa。

表18：奈米複合物Ag-TiO₂覆層之奈米硬度



電解液中之TiO ₂ 溶膠濃度（毫升/升）	硬度（Gpa）
0	1.328 ±0.05312
5	1.608 ±0.06432
10	1.624 ±0.06496
12.5	1.635 ±0.0654
15	1.628 ±0.06512
20	1.302 ±0.05208

【0306】 表19顯示根據謝樂公式自所量測XRD圖案計算之晶粒大小。可看出，當添加適當溶膠時，複合覆層之晶粒大小顯示一明顯降低。

表19：溶膠增強之Ag-TiO₂奈米複合覆層之晶粒大小

覆層	晶粒大小（奈米）
Ag覆層	38.5±0.5
溶膠增強之Ag-12.5毫升/升TiO ₂ 複合覆層	25.7±0.4

【0307】 第39圖及第40圖分別呈現溶膠增強之Ag-TiO₂奈米複合覆層之明視野影像及高角度環狀暗視野（HAADF）影像。在晶粒邊界及覆層基質中可看到許多白色的小奈米粒子（圈出者），如第39圖中所示。

【0308】 HAADF影像（第40圖）呈現一較高對比度及一較佳影像。許多大小為10奈米至25奈米之黑色點（若干圈出者）均勻地分佈於晶粒邊界及覆層基質（白色）中。藉由EDS探針證實該等黑色點係為TiO₂奈米粒子。溶膠增強之Au-Ni-TiO₂奈米複合覆層之經改善強度可主要歸因於以下二個因素：（1）來自奈米晶體Au基質之晶粒大小細化強化，及（2）來自TiO₂奈米粒子之分散強化。

【0309】 溶膠增強之奈米複合物Ag-TiO₂覆層之強度可主要歸因於以下二個因素：（1）晶粒細化強化及（2）分散強化。

【0310】 當將12.5毫升/升之TiO₂溶膠添加於溶液中時，TiO₂奈米粒子

高度分散於該覆層基質及晶粒邊界中，此導致一顯著分散強化效應。當將20毫升/升TiO₂溶膠添加於電解液中時，TiO₂奈米粒子在覆層基質中開始積聚且傾向於造成如第38（c）圖中所示之一多孔結構，此使覆層之機械性質降低。

電導率

【0311】 作為電子材料之一良好候選物，電導率係銀之一重要參數。Ag及溶膠增強之Ag-TiO₂覆層之電阻率顯示於表20中。結果顯示12.5毫升/升TiO₂溶膠增強之Ag-TiO₂覆層具有僅稍微大於純Ag覆層之一電阻率。

表20：溶膠增強之Ag-TiO₂覆層之電阻率

覆層	電阻率（與純Ag覆層之比率）
Ag	1
Ag-12.5毫升/升TiO ₂ 複合覆層	1.012 ±0.01
Ag-20毫升/升TiO ₂ 複合覆層	0.991 ±0.02

以下段落定義本發明之態樣及實施例：

【0312】 1. 一種於一基材上產生一金屬-陶瓷複合覆層之鍍覆或塗覆方法，該方法包含：添加一陶瓷相之溶膠至一鍍覆溶液或電解液，及控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、攪拌、及/或溫度。

【0313】 2. 如段落1所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、攪拌、及/或溫度，使得該陶瓷相之奈米粒子直接形成於該基材上或該基材處。

【0314】 3. 如段落1或2所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、攪拌、及/或溫度，使得該金屬-陶瓷覆層以一主要為晶體之結構形成於該基材上。

【0315】 4. 如段落1至3中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制



該pH值、攪拌、及/或溫度，以實質上避免在該鍍覆溶液或電解液中該陶瓷相之奈米粒子或微米粒子之形成、及/或該陶瓷相之粒子之積聚。

【0316】 5. 如段落1至4中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、攪拌、及/或溫度，以減少或防止在該鍍覆溶液或電解液中具有平均直徑大於1000奈米的該陶瓷相之粒子之形成。

【0317】 6. 如段落1至5中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、攪拌、及/或溫度，使得具有平均直徑為約1奈米至約100奈米的該陶瓷相之非晶體粒子併入至該金屬-陶瓷複合覆層中。

【0318】 7. 如段落6所述之鍍覆或塗覆方法，其中該平均直徑係自約3奈米至約30奈米。

【0319】 8. 如段落6或7所述之鍍覆或塗覆方法，其中該等非晶體粒子分散於整個該金屬-陶瓷複合覆層中。

【0320】 9. 如段落8所述之鍍覆或塗覆方法，其中該等非晶體粒子實質上均勻地分散於整個金屬-陶瓷複合覆層中。

【0321】 10. 如段落1至9中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中監測該鍍覆溶液或電解液之該pH值。

【0322】 11. 如段落1至10中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中在添加該溶膠期間，該鍍覆溶液或電解液之該pH值維持於一預定pH範圍內。

【0323】 12. 如段落11所述之鍍覆或塗覆方法，其中該預定pH範圍小於約1 pH單位。

【0324】 13. 如段落11或12所述之鍍覆或塗覆方法，其中該預定pH

範圍適用於利用該金屬-陶瓷複合覆層來鍍覆或塗覆該基材。

【0325】 14. 如段落1至13中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中在添加溶膠之前、期間、或之後，調整該鍍覆溶液或電解液之該pH值。

【0326】 15. 如段落14所述之鍍覆或塗覆方法，其中該pH值係藉由添加酸或鹼調整。

【0327】 16. 如段落1至15中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中在該基材之鍍覆或塗覆期間，控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、攪拌、及/或溫度。

【0328】 17. 如段落1至16中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，更包含：控制該鍍覆溶液或電解液中之溶膠添加速率。

【0329】 18. 如段落17所述之鍍覆或塗覆方法，包含該溶膠以小於約0.02毫升每秒/每升該鍍覆溶液或電解液之一速率添加。

【0330】 19. 如段落17或18所述之鍍覆或塗覆方法，包含藉由將該溶膠滴落或噴灑於該鍍覆溶液中添加該溶膠。

【0331】 20. 如段落1至19中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該溶膠具有一濃度，使得該溶膠實質上不含該陶瓷相之可見粒子及/或積聚體。

【0332】 21. 如段落1至20中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該溶膠具有10克至400克該陶瓷相/每升該溶膠之一溶膠濃度。

【0333】 22. 如段落21所述之鍍覆或塗覆方法，包含該溶膠以0.5毫升至250毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。

【0334】 23. 如段落21或22所述之鍍覆或塗覆方法，其中該溶膠係以

1.25毫升至50毫升溶膠/每升該鍍覆溶液之一速率添加。

【0335】 24. 如段落1至23中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該溶膠係為水性的。

【0336】 25. 如段落1至23中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該溶膠係為有機的。

【0337】 26. 如段落1至25中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，包含在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前或之後，於該基材上產生至少一個額外覆層。

【0338】 27. 如段落1至26中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該陶瓷相係為一金屬或類金屬之一單一或混合氧化物、碳化物、或氮化物、或其中任意二或更多者之一組合。

【0339】 28. 如段落1至27中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該陶瓷相係為選自週期表之第3至第12族之第5至第7週期、第13族之第2至第6週期、第14族之第3至第6週期、及第15族之第4至第6週期之一金屬或類金屬之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物、或其中任意二或更多者之一組合。

【0340】 29. 如段落1至28中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該陶瓷相係為Ti、W、Si、Zr、Al、Y、Cr、Fe、Pb、Co、或稀土元素之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物。

【0341】 30. 如段落1至29中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該陶瓷相包含TiO₂、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、SiO₂、SiC、CeO₂、或ZnO。

【0342】 31. 如段落1至30中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含選自第3族之第5至第6週期、第4至第12族之第5

至第7週期、第13族之第3至第6週期、及第14及15族之第4至第6週期之一金屬或類金屬、或其中任意二或更多者之一合金。

【0343】 32. 如段落1至31中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含選自Zn、Cd、Cu、Ni、Cr、Sn、Au、Ag、Pb、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Fe、Co、In、As、Sb、Bi、Mn、Re、Al、Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、W、及Mo之一金屬或類金屬、或其中任意二或更多者之一合金。

【0344】 33. 如段落1至32中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

【0345】 34. 如段落1至33中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、或Au。

【0346】 35. 如段落1至34中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-Co-TiO₂或Ni-Zn-Al₂O₃。

【0347】 36. 如段落26至35中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni-P。

【0348】 37. 如段落36所述之鍍覆或塗覆方法，其中該額外覆層包含Ni-P，且該額外覆層係在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前產生。

【0349】 38. 如段落37所述之鍍覆或塗覆方法，其中該金屬-陶瓷複合覆層包含Ni-P-ZrO₂，且該金屬-陶瓷覆層之磷含量大於該額外覆層之磷含量。

【0350】 39. 如段落1至38中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該

基材係爲一金屬基材。

【0351】 40. 如段落1至39中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該基材包含鋼、Mg、Al、Zn、Sn、Cu、Ti、Ni、Co、Mo、Pb或其中之一合金。

【0352】 41. 如段落1至40中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該基材包含軟鋼、合金鋼、碳鋼、不銹鋼、黃銅、或Mg、Cu、Al或其中之一合金。

【0353】 42. 如段落1至38中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該基材係爲一非金屬基材。

【0354】 43. 如段落1至38中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其中該基材係爲一塑膠或陶瓷基材。

【0355】 44. 如段落1至43中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其係爲一無電鍍覆或塗覆製程。

【0356】 45. 如段落44所述之鍍覆或塗覆方法，其中該溶液包含次磷酸鈉、硼氫化鈉、甲醛、葡萄糖、羅謝爾鹽、乙二醛、或硫酸肼作爲一還原劑。

【0357】 46. 如段落1至43中任一者所述之鍍覆或塗覆方法，其係爲一流電鍍覆製程。

【0358】 47. 如段落46所述之鍍覆或塗覆方法，其中該鍍覆電流係處於5毫安/平方公分至300毫安/平方公分範圍內。

【0359】 48. 一種藉由如段落1至47中任一者所述之方法鍍覆或塗覆

之物品或表面。

【0360】 49. 一種物品或表面，包含一基材及位於該基材上之一金屬-陶瓷複合覆層，該金屬-陶瓷複合覆層包含具有平均直徑為1奈米至100奈米之分散非晶體陶瓷粒子之一陶瓷相。

【0361】 50. 如段落49所述之物品或表面，其中該等非晶體陶瓷粒子具有1奈米至30奈米之平均直徑。

【0362】 51. 如段落49或50所述之物品或表面，其中該非晶體陶瓷粒子實質上均勻地分散於整個金屬-陶瓷複合覆層中。

【0363】 52. 如段落49或51所述之物品或表面，其中該金屬-陶瓷複合覆層係如前述段落中任一者中所定義。

【0364】 53. 如段落49至52中任一者所述之物品或表面，其中該物品或表面包含位於該金屬-陶瓷覆層之下或頂上的至少一個額外覆層。

【0365】 54. 如段落49至53中任一者所述之物品或表面，其中該額外覆層係如前述段落中任一者中所定義。

【0366】 55. 如段落49至54中任一者所述之物品或表面，其中該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、攪拌、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小至少約5%之一晶粒大小。

【0367】 56. 如段落49至55中任一者所述之物品或表面，其中該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、攪拌、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層大至少約10%之一維氏微硬度。

【0368】 57. 如段落49至56中任一者所述之物品或表面，其中該金屬-陶瓷複合覆層具有較在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、攪拌、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層小至少約30%之一磨損損失體積。

【0369】 58. 如段落49至57中任一者所述之物品或表面，其中該金屬-陶瓷複合覆層具有在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、攪拌、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層之約 $\pm 3\%$ 內之一電阻率及/或電導率。

【0370】 59. 如段落49至58中任一者所述之物品或表面，其中該金屬-陶瓷複合覆層具有實質上相同於或大於在無該陶瓷相之情形下所製備之一對應覆層及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、攪拌、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層之一耐腐蝕性。

【0371】 60. 如段落49至59中任一者所述之物品或表面，其中該物品或表面包含位於該金屬-陶瓷覆層之下或頂上的至少一個額外覆層；且該等覆層之組合具有實質上相同於或大於在無該陶瓷相之情形下覆層之一對應覆層組合及/或在未控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度之情形下所製備之一對應覆層組合之一耐腐蝕性。

【0372】 上文闡述了本發明，包括其實施例及實例。對於熟悉此項技術者將顯而易見之替代及修改意欲併入由隨附申請專利範圍中所界定之本發明範圍中。

【符號說明】 無

發明摘要

※ 申請案號：104116952

※ 申請日：104年5月27日

※IPC 分類：
C23C 18/16 (2006.01)
C23C 18/54 (2006.01)
C25D 1/00 (2006.01)
C25D 5/00 (2006.01)
C25D 13/10 (2006.01)
C25D 15/02 (2006.01)
C25D 21/02 (2006.01)
C25D 21/10 (2006.01)
C25D 21/14 (2006.01)

【發明名稱】 於基材上產生金屬-陶瓷覆層之鍍覆或塗覆方法 / PLATING
OR COATING METHOD FOR PRODUCING METAL-CERAMIC COATING
ON A SUBSTRATE

【中文】

提供於一基材上產生一金屬-陶瓷複合覆層之一種鍍覆或塗覆方法。該方法包含添加一陶瓷相之溶膠至一鍍覆溶液或電解液，並控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、混合度、及/或溫度。亦提供一種包含一基材及位於該基材上之一金屬-陶瓷複合覆層之物品或表面，該金屬-陶瓷複合覆層包含具有平均直徑為1奈米至100奈米之分散非晶體陶瓷粒子之一陶瓷相。

【英文】

A plating or coating method for producing a metal-ceramic composite coating on a substrate is provided. The method comprises adding a sol of a ceramic phase to a plating solution or electrolyte and controlling the pH, degree of mixing, and/or temperature of the plating solution or electrolyte. An item or surface comprising a substrate and a metal-ceramic composite coating on the substrate, the metal-ceramic composite coating comprising a ceramic phase of

dispersed amorphous ceramic particles having an average diameter of from 1 to 100 nm is also provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種於基材上產生金屬-陶瓷複合覆層之鍍覆或塗覆方法，該方法包含：添加一溶膠至一鍍覆溶液或電解液，其中陶瓷相分子或其前驅物存在於該溶膠中，並控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、混合度（degree of mixing）、及/或溫度，以減少或防止在該鍍覆溶液或電解液中該陶瓷相或其前驅物之可見粒子及/或積聚體（agglomerate）之沉澱，以及鍍覆或塗覆該基材以產生含陶瓷相之金屬-陶瓷複合物，其中該溶膠係在實施鍍覆或塗覆之前添加，且其中該等分子係於鍍覆或塗覆期間反應以形成金屬-陶瓷複合覆層。
2. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、混合度、及/或溫度，以使該金屬-陶瓷覆層以一主要為晶體之結構形成於該基材上。
3. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、混合度、及/或溫度，以減少或防止在該鍍覆溶液或電解液中具有平均直徑大於100奈米的該陶瓷相或其前驅物之粒子及/或粒子積聚體之形成。
4. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中控制該pH值、混合度、及/或溫度，以使該陶瓷相中之具有平均直徑為約1奈米至約100奈米的非晶體粒子併入至該金屬-陶瓷複合覆層中。
5. 如請求項4所述之鍍覆或塗覆方法，其中該等非晶體粒子分散於整個該金屬-陶瓷複合覆層中。
6. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中監測該鍍覆溶液或電解液之該pH值。
7. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中在添加該溶膠期間，使該鍍覆

溶液或電解液之該pH值維持於一預定pH範圍內。

8. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中在該基材之鍍覆或塗覆期間，控制該鍍覆溶液或電解液之該pH值、混合度、及/或溫度。
9. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，更包含：控制該鍍覆溶液或電解液中之溶膠添加速率。
10. 如請求項9所述之鍍覆或塗覆方法，包含：基於每升該鍍覆溶液或電解液，該溶膠係以每秒小於約0.02毫升之速率添加。
11. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，包含：在產生該金屬-陶瓷複合覆層之前或之後，於該基材上產生至少一個額外覆層。
12. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中該陶瓷相係為Ti、W、Si、Zr、Al、Y、Cr、Fe、Pb、Co、或稀土元素之一單一或混合氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物。
13. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中該陶瓷相包含TiO₂、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、SiO₂、SiC、CeO₂、或ZnO。
14. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含選自Zn、Cd、Cu、Ni、Cr、Sn、Au、Ag、Pb、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Fe、Co、In、As、Sb、Bi、Mn、Re、Al、Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、W、及Mo之一金屬或類金屬（metalloid）、或其中任意二或更多者之一合金。
15. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中除該陶瓷相以外，該覆層包含Ni、Ni-P、Ni-W-P、Ni-Cu-P、Ni-B、Au-Ni、Ni-Zn、Ni-Co、Ni-W、

Ni-Fe、Cr、Cu、Zn、Ag、Au、或Pd。

16. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中該基材係為一金屬基材、塑膠或陶瓷基材。
17. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，該方法為一種無電鍍覆或塗覆製程，其中該溶液包含次磷酸鈉、硼氫化鈉、甲醛、葡萄糖（dextrose）、羅謝爾鹽（rochelle salts）、乙二醛、或硫酸肼（hydrazine sulfate）作為一還原劑；或者該方法為一種流電鍍覆製程（galvanic plating process），其中鍍覆電流係處於5毫安/平方公分至300毫安/平方公分範圍內。
18. 如請求項1所述之鍍覆或塗覆方法，其中該鍍覆溶液或電解液之pH值係在添加該溶膠之前、期間、或之後調整。
19. 一種於基材上產生金屬-陶瓷複合覆層之鍍覆或塗覆方法，該方法包含：添加一溶膠至一鍍覆溶液或電解液，其中陶瓷相分子或其前驅物存在於該溶膠中，並控制該鍍覆溶液或電解液之pH值，以及視需要地，混合度、及/或溫度，以減少或防止在該鍍覆溶液或電解液中該陶瓷相或其前驅物之可見粒子及/或積聚體之沉澱，以及鍍覆或塗覆該基材以產生含陶瓷相之金屬-陶瓷複合物，其中陶瓷相之奈米粒子直接形成於該基材上或該基材處。
20. 如請求項19所述之鍍覆或塗覆方法，其中該鍍覆溶液或電解液之pH值係在添加該溶膠之前、期間、或之後調整。
21. 如請求項1或19所述之鍍覆或塗覆方法，其中該方法包含控制該鍍覆溶液或電解液之pH值、混合度，以及視需要地控制其溫度，以減少或防

第 104116952 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(108 年 2 月)

止在該鍍覆溶液或電解液中該陶瓷相或其前驅物之可見粒子及/或積聚
體之沉澱。