



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202235690 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111107322

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C25D11/04 (2006.01)**C25D11/06 (2006.01)****C25D11/26 (2006.01)****C25D11/30 (2006.01)**

(30)優先權：2021/03/02

美國

63/155,708

2021/08/26

美國

63/237,518

(71)申請人：紐西蘭商西洛斯材料科學有限公司 (紐西蘭) CIRRUS MATERIALS SCIENCE LIMITED (NZ)

紐西蘭

(72)發明人：古德 克利斯多佛 威廉 GOODE, CHRISTOPHER WILLIAM (NZ)；侯 峰岩 HOU, FENGYAN (NZ)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：58 項 圖式數：9 共 37 頁

(54)名稱

保護輕金屬基板之製程及其應用

(57)摘要

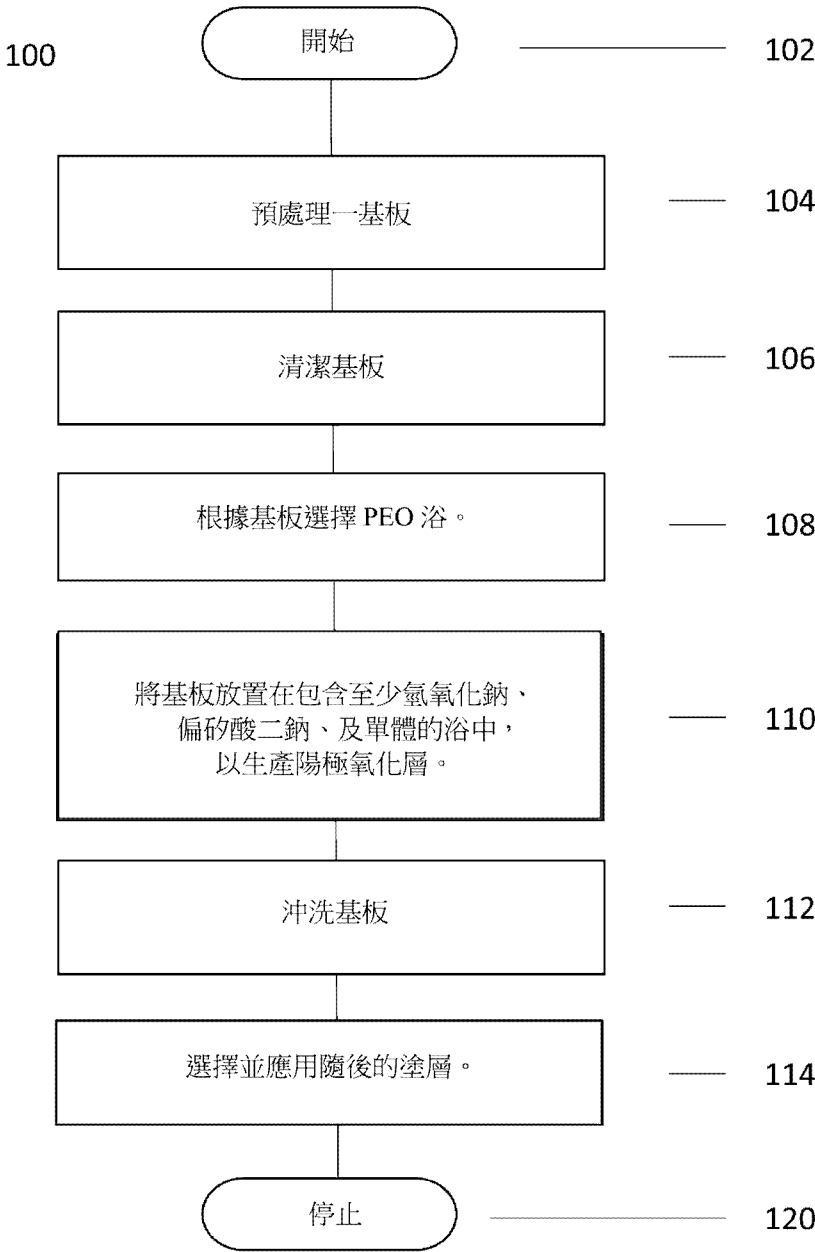
本發明提供一種方法，該方法包含：將一基板放入為該基板配置的受控電導率電漿電解氧化 (PEO) 浴中；其中該 PEO 浴包括含氮有機化合物，以及施加電壓達一時間段，以在該基板上產生約 1 微米至約 100 微米厚的實質上連續之含氮化物或氮化合物的 PEO 層。基板較佳為鎂、鈦或鋁。PEO 製程較佳在鹼性條件下及小於約 160 伏特之電壓下進行。

There is disclosed a method of placing a substrate into a controlled conductivity plasma electrolytic oxidation (PEO) bath configured for the substrate; wherein the PEO bath includes a nitrogen containing organic compound, and applying a voltage for a period of time to produce a substantially continuous nitride or nitrogen compound containing PEO layer of between about 1 to about 100 microns thick on the substrate. The substrates are preferably magnesium, titanium, or aluminium. The PEO process is preferably carried out under alkaline conditions and at voltages of less than about 160 volts.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100:方法
102、104、106、
108、110、112、
114、120:方塊



第1圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】保護輕金屬基板之製程及其應用

【英文發明名稱】A PROCESS TO PROTECT LIGHT METAL
SUBSTRATES AND APPLICATIONS THEREOF

【中文】

本發明提供一種方法，該方法包含：將一基板放入為該基板配置的受控電導率電漿電解氧化（PEO）浴中；其中該PEO浴包括含氮有機化合物，以及施加電壓達一時間段，以在該基板上產生約1微米至約100微米厚的實質上連續之含氮化物或氮化合物的PEO層。基板較佳為鎂、鈦或鋁。PEO製程較佳在鹼性條件下及小於約160伏特之電壓下進行。

【英文】

There is disclosed a method of placing a substrate into a controlled conductivity plasma electrolytic oxidation (PEO) bath configured for the substrate; wherein the PEO bath includes a nitrogen containing organic compound, and applying a voltage for a period of time to produce a substantially continuous nitride or nitrogen compound containing PEO layer of between about 1 to about 100 microns thick on the substrate. The substrates are preferably magnesium, titanium, or aluminium. The PEO process is preferably carried out under alkaline conditions and at voltages of less than about 160 volts.

【指定代表圖】：第1圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100：方法

102、104、106、108、110、112、114、120：方塊

【特徵化學式】：無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】保護輕金屬基板之製程及其應用

【英文發明名稱】A PROCESS TO PROTECT LIGHT METAL
SUBSTRATES AND APPLICATIONS THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種使用低能量自良性化學反應沉積之薄膜來直接保護輕金屬基板的製程。

【先前技術】

【0002】陽極氧化 (anodizing) 係為一種電解鈍化製程，其被廣泛用作一種保護例如鎂及其合金、鋁及其合金、及鈦及其合金等輕金屬基板的方法。陽極氧化通常在陽極與鈍化或穩定陰極（例如，不銹鋼上之鈦）之間使用酸浴，該酸浴使用直流 (direct current; DC)、脈衝DC或交流 (alternating current; AC) 電流。鋁及鈦之陽極氧化產生規則的孔隙陣列，該孔隙陣列必須被密封以提供環境障壁。

【0003】密封孔隙可包括染色步驟以產生裝飾性塗層，並且經常使用乙酸鎳溶液或沸水。沸水藉由使氧化物水合及膨潤來密封孔隙。一般而言，保護膜係為厚塗層，例如鋁上之硬質陽極氧化。

【0004】作為另一選擇，可在孔隙中以電解或自動催化方式沉積金屬密封件，例如在US 10,519,562 B2中所述。

【0005】 可在酸浴中以陽極方式沉積苯胺及其他導電聚合物，並且在 US 5,980,723 及 WO 2009098326A1 中揭露了一種用導電聚合物及金屬氧化物奈米顆粒的組合來密封鋁孔隙的方法。此種密封件產生優異的耐腐蝕性。

【0006】 微弧氧化（Micro Arc Oxidation；MAO）或電漿電解氧化（Plasma Electrolytic Oxidation；PEO）係為一種電化學表面處理，其使用遠高於400伏特之高電位以電化學方式對輕金屬及其合金（尤其是商業化應用中之鎂）上天然存在的鈍化層進行改質。該製程使用具有高電位的鹼浴來產生放電，該放電對氧化層之性質進行改質，該氧化層自基板向內及向外生長，從而產生具黏附性且硬質連續的障壁層。

【0007】 MAO/PEO 常為能源密集的，並且常常需要例如鉻酸及氟化物等有毒化學物質來生產塗層。

【0008】 在鹼性低電壓PEO浴中引入含氮有機化合物係為未知的，並且藉由電弧改質以產生結合矽酸鹽、氧化物、氮化物及聚合物之塗層的PEO表面上之聚合物之聚合反應亦為未知的。

【0009】 需要一種使用低能量自良性化學反應沉積之薄膜來直接保護輕金屬基板的製程。

【發明內容】

【0010】 根據本文中所示之方案，提供一種在鎂、鋁及鈦基板上產生塗層的方法。該等方案之一個特徵係為將基板放置於受控電導率電漿電解氧化（PEO）浴中，該受控電導率 PEO 浴之組成取決於基板並包括含氮有

機分子。施加電壓達一時間段，以在基板上產生約1微米至100微米厚的實質上連續之含氮化物或氮化合物的 PEO 層。在一個實施態樣中，基板係經過預處理。

【0011】 在一個實施態樣中，PEO 浴為鹼性的。在一個實施態樣中，鹼性 PEO 浴包含一或多種氫氧化物。在另一實施態樣中，PEO 浴可更包含一或多種金屬鹽、導電聚合物之單體或其他含氮有機化合物、界面活性劑、及氧化劑、或其組合。

【0012】 在一個實施態樣中，含氮有機化合物係為一單體，其在聚合時形成含氮導電聚合物。

【0013】 在一個實施態樣中，PEO 浴包括界面活性劑。在一個實施態樣中，界面活性劑係為 SDS。

【0014】 在一個實施態樣中，施加電壓之時間段高達約1000秒。

【0015】 在一個實施態樣中，控制 PEO 浴之電導率，以在小於約10 安培／平方分米（A/dm²）之電流密度下，將 PEO 處理期間之微弧產生電壓限制在約160伏特以下。

【0016】 在一個實施態樣中，吸附在基板上的浴的高分子量有機鹽組分控制 PEO 製程之電導率。

【0017】 在另一方案中，提供一種根據本文中界定之方法生產的 PEO 處理基板，該 PEO 處理基板包含厚度在約1微米至100微米的實質上連續之含氮化物或氮化合物層。在一個實施態樣中，PEO 基板包含實質上連續之含氮化物層。

【0018】 在另一方案中，提供一種 PEO 處理基板，該 PEO 處理基板具有厚度約1微米至約100微米的實質上連續之含氮化物或氮化合物層，該

層在低於約160伏特下且小於約10安培／平方分米的電流密度下在 PEO 期間藉由微弧產生而形成。

【0019】 在一個實施態樣中，基板係為鋁、鈦或鎂。

【圖式簡單說明】

【0020】

第1圖係為一種在鎂、鋁或鈦上產生塗層的方法之流程圖。

第2圖係為根據一種先前技術方法生產的PEO塗層之掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope；SEM）影像。

第3圖係為在無導電聚合物組分的浴中產生的塗層之光學顯微鏡影像及SEM影像。

第4圖係為在具有導電聚合物塗層的浴中產生的塗層之光學顯微鏡影像及SEM影像。

第5A圖係為具有苯胺之塗層的X射線繞射（X-ray diffraction；XRD）分析，且第5B圖係為無導電聚合物之塗層的XRD分析。

第6圖示出首次實驗設計（design of experiment；DOE）分析之選定DOE結果資料。

第7圖示出Al及Ti基板之選定結果資料。

第8圖示出在有導電聚合物組分及無導電聚合物組分的Al基板上產生的塗層之SEM影像。

第9圖示出在有導電聚合物組分及無導電聚合物組分的Ti基板上產生的塗層之SEM影像及X射線光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy；XPS）分析。

【實施方式】

【0021】 以下描述闡述諸多例示性配置、參數等。然而，應認識到此種描述並不旨在作為對本發明之範圍的限制，而是作為對例示性實施態樣之描述而提供。

定義

【0022】 在本文中之每一例子中，在本發明之描述、實施態樣及實施例中，用語「包含」、「包括」等旨在被廣義地解讀而無限制。因此，除非上下文明確要求，否則在整個說明及申請專利範圍中，詞語「包含(comprise及 comprising)」等應以包括性意義而非排他性意義進行解釋，亦即以「包括但不限於」之意義進行解釋。

【0023】 本文中使用之用語「約」意指在一給定值或範圍的20%以內，更佳10%以內，且最佳仍在5%以內。作為另一選擇，用語「約」意指在一對數（即，一數量級）內，較佳在一給定值之兩倍內。

【0024】 用語「含氮有機化合物」意指具有一或多個氮原子的有機化合物。合適的含氮有機化合物包括但不限於第一、第二或第三氮原子，例如苯胺、吡咯及三乙醇胺。合適的含氮有機化合物包括含氮單體，該等單體在聚合時形成含氮導電聚合物。

【0025】 用語「實質上連續之含氮化物層」意指分佈在基板表面之至少約95%上的包含一或多種氮化物化合物的層。應理解，該層可分佈在基板表面之至少約96%、至少約97%、至少約98%、至少約99%、或100%上。

【0026】 應理解，儘管在PEO層中具體提及了含氮化物之化合物，但不排除其他含氮化合物。還應理解，陽極氧化層亦可包括基板金屬之氧化物或基板金屬之氮氧化物及／或矽酸鹽，並且作為PEO製程之一部分形成該等基板金屬之氧化物或基板金屬之氮氧化物及／或矽酸鹽。

【0027】本文中描述之實例提供一種在鎂、鋁或鈦基板上形成氧化物、氮化物、矽酸鹽及聚合物塗層的製程。如上所述，由於各種原因，先前使用PEO製程塗佈該等金屬的嘗試已經失敗或不理想。舉例而言，先前方法可能使用通常涉及有毒化學物質的製程，使用能量密集型PEO製程，並且相對昂貴。

【0028】本揭露提供一種在鎂、鈦或鋁合金基板上形成塗層的製程，該製程消除了有毒化學物質之使用，相較於先前方法耗能更少，並且相對更便宜。可對基板進行預處理，例如，該製程可包括對基板進行機械或化學拋光及／或脫脂的步驟。約1微米與約100微米的膜可藉由電漿電解氧化自一PEO浴中沉積在基板上，該PEO浴包含氫氧化鈉或氫氧化鉀、偏矽酸二鈉、檸檬酸鈉、過氧化氫、界面活性劑、導電聚合物之單體、含氮有機化合物、產生連續陽極氧化層之其他添加劑、或其任意組合。

【0029】如此產生的PEO層可為導電的，並且可形成用於進一步電沉積、自動催化沉積、陽極沉積、電塗佈（e-coated）、或塗漆塗層的基板，如在申請案美國申請案63/015411中所述，該美國申請案之全部內容併入本案供參考。

【0030】第1圖例示用於在鎂上產生含有氮化物及聚合物的PEO層的例示性方法100。方法100可在處理器或控制器之控制下由處理設施中的各種裝備或工具來執行。

【0031】在方塊102處，方法100開始。在方塊104處，方法100可預處理一基板。在一個實施態樣中，基板可為一鎂基板，該鎂基板可為一鍛造或鑄造之鎂合金。此種鎂基板之實例可包括AZ80或ZK60或任何合適的鎂合金。在一個實施態樣中，基板可為任何合適的鎂合金。在一替代實施態

樣中，基板可為一鋁基板。鋁基板之實例包括2000、3000、4000、5000、6000及7000系列鋁合金。在一替代實施態樣中，基板可為鈦基板。鈦基板之實例包括Ti-T1、Ti-T2等或者任何合適的鈦合金。

【0032】 在一個實施態樣中，預處理可包括一或多個製程。預處理製程可包括：在濃硝酸浴或稀硫酸浴中化學處理基板，藉由砂紙、砂或噴珠處理機械粗糙化基板，及／或在約60至80攝氏度（℃）下在一鹼浴中清潔基板約3至15分鐘，該鹼浴包含約10公克／公升（g/L）至20公克／公升的碳酸鈉及約15公克／公升至20公克／公升的磷酸鈉、約10公克／公升至20公克／公升的矽酸鈉、及約1公克／公升至3公克／公升的市售OP-10界面活性劑。

【0033】 對表面進行機械粗糙化可在PEO層與基板之間產生增強的黏附力。在隨後沉積的功能表面層中產生的張力之存在下，黏附力可進一步增強。機械粗糙化可藉由使用高達1200細度（grit）的適當等級之砂紙來完成。在一個實施態樣中，噴砂或噴珠可產生一合適的表面，在該表面上生成PEO層。

【0034】 在方塊106處，方法100可清潔基板。可在陽極氧化之前清潔基板。可藉由在去離子（de-ionized；DI）水中沖洗來清潔基板。在一個實施態樣中，可在乙醇或丙酮溶液中超音波地清潔基板。當清潔基板時，清潔步驟應防止在表面上生成任何氧化層。換言之，清潔基板不應允許在表面上生成新的氧化層。

【0035】 在方塊108處，方法100根據基板之本質選擇PEO浴。舉例而言，可根據鎂基板、鈦基板或鋁基板之組成來選擇PEO浴之組成。該浴組成可選自約5公克／公升至80公克／公升的氫氧化鈉或約5公克／公升至

80公克／公升的氫氧化鉀、約10公克／公升至90公克／公升的偏矽酸二鈉、約0公克／公升至40公克／公升的檸檬酸鈉、約2毫升／公升至30毫升／公升的過氧化氫、約0.05毫莫耳／公升（mM）至1莫耳／公升（M）的SDS、以及約0.1莫耳／公升與1莫耳／公升的導電聚合物之單體或含氮有機化合物。

【0036】 在某些實施態樣中，單體可為苯胺，在其他實施態樣中為吡咯，在進一步之實施態樣中，單體可為三乙醇胺。在每種情形中，單體必須含有氮。

【0037】 在一個實施態樣中，對於AZ80基板，所述浴係包含35公克／公升的NaOH、60公克／公升的 Na_2SiO_3 、24公克／公升的檸檬酸鈉、6毫升／公升的過氧化氫（ H_2O_2 ）、3.7毫升／公升的苯胺、及0.05毫莫耳／公升的SDS。

【0038】 此處，NaOH亦提供一種保護鎂（Mg）基板的鹼性環境，並有助於形成 MgO 之氧化反應。作為矽源之 Na_2SiO_3 在膜中形成 Mg_2SiO_4 。此二種元素皆會影響浴之電導率，且因此影響峰值PEO電壓，濃度越高，電壓越低。檸檬酸鈉藉由吸附在基板上來提高反應均勻性。苯胺為氮化反應之氮源，而十二烷基硫酸鈉（sodium dodecyl sulfate；SDS）係為有助於含氮有機化合物（在此實例中為苯胺）在整個浴中之均勻分佈的界面活性劑。最後， H_2O_2 有助於氧化製程，藉此提高塗層均勻性。

【0039】 在另一實施態樣中，基板為6061鋁、其他鋁合金或鈦合金，且所述浴包含45公克／公升的NaOH、60公克／公升的 Na_2SiO_3 、24公克／公升的檸檬酸鈉、6毫升／公升的過氧化氫、4.9毫升／公升的苯胺、及0.05毫莫耳／公升的SDS。在方塊110處，方法100將基板放置在包含氫氧化鈉

及偏矽酸二鈉之至少一者的浴中，以產生PEO層。在一個實施態樣中，PEO浴可位於加熱及／或冷卻設備中，以保持穩定的溶液溫度。在一個實施態樣中，PEO浴可包括不銹鋼反電極。在一個實施態樣中，直流（DC）電源可提供電壓及電流來執行PEO處理。在一個實施態樣中，脈衝DC電源可提供PEO電力。

【0040】 在一個實施態樣中，PEO浴可在18°C與30°C之間操作。在一個實施態樣中，PEO浴可保持在大致25°C之溫度下。

【0041】 在一個實施態樣中，基板為AZ80鎂，並且可採用恆定PEO電流。在一個實施態樣中，恆定電流可保持在0.5安培／平方分米（A/dm²）至6安培／平方分米。在一個實施態樣中，電流可被限制至1安培／平方分米。

【0042】 在一替代實施態樣中，基板為6061鋁或T1鈦，並且可採用恆定的PEO電流。在一個實施態樣中，恆定電流可保持在約0.5安培／平方分米（A/dm²）至約10安培／平方分米。在一個實施態樣中，電流可被限制至約4安培／平方分米。

【0043】 在一個實施態樣中，PEO電流密度及浴組成控制了PEO電壓響應曲線。在一個實施態樣中，AZ80鎂基板之PEO電壓響應曲線包含三個區域，第6圖中的601。自時間0至601點「A」之區域對應於陽極層之初始生長。在一個實施態樣中，此時間較佳小於60秒。自601之點A至點B之區域對應於其中高密度小電弧在整個陽極表面上形成之初始電弧反應週期，此週期之長度主要由浴化學控制。在一個實施態樣中，自點A至點B之週期為60秒至240秒，較佳大於120秒。超出601之點B以外之區域，即，超出直至約500秒之區域，係對應於廣泛分佈之大電弧反應，且平均電壓主要取決

於塗層厚度及浴組成。在一個實施態樣中，平均電壓在70伏特與130伏特之間，在80伏特與120伏特之間，較佳小於100伏特。

【0044】 在一個實施態樣中，PEO浴中之離子濃度及有機試劑的水準之組合可用於控制峰值電壓。在一個實施態樣中，有機試劑可為檸檬酸二鈉。檸檬酸二鈉係為一種大分子，其吸附在基板表面上以限制電導率，而NaOH皆為促進電導率的導電離子。

【0045】 在一個實施態樣中，電弧反應最初發生之電壓以及維持該電壓所需之電流密度係依據主要氧化物塗層之介電強度、塗層之厚度及PEO浴之電導率而變化。

【0046】 在本揭露中，PEO膜之厚度可在約1微米與約100微米之間。然而，該厚度亦可在4微米與10微米之間。在一個實施態樣中，該厚度可在4微米與8微米之間。

【0047】 PEO在上述條件下15分鐘會產生約6微米的PEO膜。

【0048】 在方塊112處，方法100包括沖洗基板之步驟。基板之PEO層可在DI水中沖洗或在乙醇中超音波地清潔。

【0049】 在方塊114處，方法100選擇進一步的塗層，以向基板提供更多保護或者向塗層提供裝飾性外觀。舉例而言，在一個實施態樣中，進一步的塗層可包含電解或自動催化沉積之金屬塗層，例如鎳、銅、銀、鈷、錫或該等金屬之合金，以提供改善的耐腐蝕性或其他功能特性。在另一實施態樣中，進一步的塗層可為一電塗層、粉末塗層或其他聚合物塗層，以提供裝飾性外觀。在替代實施態樣中，進一步的塗層可為一導電聚合物塗層，以提高耐腐蝕性。

【0050】 在方塊120處，方法100結束。

【0051】 第2圖示出鎂合金上之典型PEO表面。塗層係為連續的，但表現出作為塗層製程典型之裂紋。該等裂紋為腐蝕提供入口，且因此只需要高能耗的極厚塗層才能為基板提供足夠的保護。

【0052】 第3圖示出自包含70公克／公升之NaOH、60公克／公升之 Na_2SiO_3 、12公克／公升之檸檬酸鈉、及6毫升／公升之 H_2O_2 的浴所產生的塗層之SEM影像302。此為適合於沉積額外金屬層的多孔導電表面。SEM/EDS（能量分散譜；energy dispersive spectrum）分析301示出塗層之組成。主要構成成分為由PEO製程產生的作為MgO之鎂及氧。作為矽酸鎂、矽酸鈉二者及二氧化矽之矽來源於形成PEO浴之一部分的矽酸二鈉。作為氧化鋁形式的鋁來自在鎂基板中合金化的鋁。樣品中之碳為外來的，或者由電弧中檸檬酸鈉之分解產生。

【0053】 第4圖示出根據本揭露之某些方案由與第3圖（70公克／公升之NaOH、60公克／公升之 Na_2SiO_3 、12公克／公升之檸檬酸鈉、及6毫升／公升之 H_2O_2 ）中之塗層之方法相同方法生產的塗佈Mg基板401的實例，其中添加了0.2莫耳／公升的苯胺。相關聯的光學顯微鏡影像403示出均勻塗層，其中亮區域對應於下層基板的晶體結構。SEM影像404與SEM影像302明顯不同，其中微結構實質上是均勻的，具有有限的孔隙率。

【0054】 402中之SEM/EDS分析示出塗層之組成，與第3圖中之塗層不同，鎂、矽及鋁處於類似水準，而氧含量顯著較低，並且存在氮。第5A圖示出根據一個方案之含苯胺的陽極氧化塗層之XRD分析，且第5B圖示出來自一相同浴之不含苯胺的塗層之比較XRD分析。可見，苯胺增強塗層如所預期包含氮化鎂（ Mg_3N_2 ）之XRD峰值，此為最低能量氮化物反應。亦

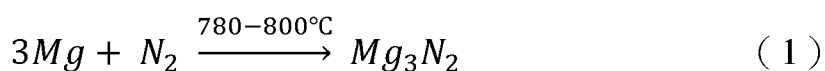
存在聚苯胺（polyaniline；PANI）之峰值與各種氧化物峰值。與 MgO_xN_y 相關聯的峰值亦為明顯的，此指出一些MgO在PEO電弧中被轉化。

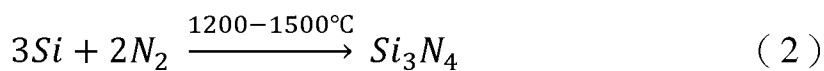
【0055】 第8圖示出塗佈Al基板之實例。801係根據本揭露之某些方案由與第3圖中之塗層之方法相同的方法生產的。802係為藉由與第4圖中之塗層之方法相同的方法生產之塗佈Al基板的實例。801及802中之SEM影像分別示出在無導電聚合物組分苯胺及有導電聚合物組分苯胺的PEO浴中處理之Al6061合金之間的形態差異。在含苯胺的PEO浴中處理之Al6061合金示出更均勻的形態及孔隙分佈。在801中觀察到的表面裂紋在經苯胺處理之塗層上較不明顯。

【0056】 第9圖示出塗佈Ti基板之實例。901及902中之SEM影像分別為使用無導電聚合物組分苯胺及有導電聚合物組分苯胺的PEO浴處理之Ti基板之影像。901由與第3圖中之塗層之方法相同的方法生產。902係為使用與第4圖中之塗層之方法相同的方法生產之塗佈Ti基板的實例。901中之塗層表現出作為PEO處理Ti基板之典型特徵的孔隙及形態。影像902中之塗層示出，使用含苯胺之PEO浴處理Ti基板增加了孔隙分佈之均勻性。使用含苯胺浴之處理亦引入由應力誘導的表面裂紋，該等裂紋在901中之塗層中是不存在的。

【0057】 第9圖之903及904示出自902中之塗層收集的N 1s及Ti 2p之XPS光譜。峰值分析示出，在含苯胺的電解液中進行PEO處理有助於塗層中氮化物（905）及碳化物（906）含量之增長。

【0058】 塗層中氮化物及碳化物之存在係出乎意料的，乃因該等化合物之形成通常為如以下方程式所示的高溫反應：





【0059】氮化物或碳化物之形成被理解為最初藉由苯胺在Mg/Al/Ti或MgO/AlO//Ti-O表面上的陽極電化學沉積來進行。微弧放電之局部高能足以自增長中之聚苯胺剝離氮或碳，並使其與金屬結合，以生成所觀察到的氮化物及碳化物。Mg₃N₂為主要的氮化物，乃因此為需要最低溫度的反應。偵測到的Mg(OH)₂峰值被推測為自Mg₃N₂的水合形成。TiN、TiC、AlN及AlC被推測為在經PEO處理的Ti及Al基板上以類似的方式形成。

【0060】如自第4圖之SEM/EDS分析402中可見，如由EDS分析中之低水準的碳所指示，塗層中殘留了極少導電聚合物。

實施例

【0061】以下實施例指出具體的操作條件，並例示本揭露之實施。然而，該等實施例不應被視為限制本揭露之範圍。選擇實施例來具體例示PEO浴發展之各方案、金屬互鎖層（interlock layer）之特徵、以及為鎂基板提供良好腐蝕保護的塗層疊層的生產。

【0062】實施例1—用苯胺處理鎂之首次最佳化

【0063】採用一實驗設計（DOE）製程來生產第一級塗層最佳化，並在此進行描述。DOE分二個階段進行，第一DOE為二級分析，其考察浴化學反應及PEO參數，以粗略最佳化製程。

【0064】在執行第一DOE時，考量三個合格條件，其為：外觀；能耗及作為腐蝕效能之替代（stand-in）的塗層開路電位（Open Circuit

Potential；OCP）。表1示出DOE之條件及DOE之結果。應注意，該實驗包括因素之間相互關係的分析。外觀評分係主觀確定的，且評分為1至16（16為較佳外觀評分），而其他因素係客觀確定的。

【0065】 表1

試驗	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	結果		
	A	B	A*B	C	A*C	B*C	E	D	A*D	B*D	F	C*D	G	H		外觀評 分	OCP （伏 特）	EC （安培· 分鐘·伏 特）
	NaOH 公克／ 公升	Na ₂ SiO ₃ 公克／ 公升		檸檬酸 鈉 公克／ 公升			H ₂ O ₂ 毫升 ／公 升	苯胺 毫升 ／公 升			電流 （安 培）		SDS 毫莫耳 ／公升	時間 （分 鐘）	空白			
1	35	30	1	12	1	1	0.6	1.8	1	1	0.06	1	0.5	7.5	1	9	-1.611	40.5
2	35	30	1	12	1	1	0.6	3.7	2	2	0.12	2	1.0	15	2	1	-1.587	194.4
3	35	30	1	24	2	2	1.2	3.7	1	1	0.06	2	1.0	15	2	7	-1.599	101.7
4	35	30	1	24	2	2	1.2	1.8	2	2	0.12	1	0.5	7.5	1	8	-1.577	98.1
5	35	60	2	12	1	2	1.2	1.8	1	2	0.12	1	0.5	15	2	13	-1.586	165.6
6	35	60	2	12	1	2	1.2	3.7	2	1	0.06	2	1.0	7.5	1	16	-1.58	37.8
7	35	60	2	24	2	1	0.6	3.7	1	2	0.12	2	1.0	7.5	1	11	-1.578	87.3
8	35	60	2	24	2	1	0.6	1.8	2	1	0.06	1	0.5	15	2	10	-1.574	88.2
9	70	30	2	12	2	1	1.2	3.7	2	1	0.12	1	1.0	7.5	2	6	-1.625	60.3
10	70	30	2	12	2	1	1.2	1.8	1	2	0.06	2	0.5	15	1	5	-1.622	60.3
11	70	30	2	24	1	2	0.6	1.8	2	1	0.12	2	0.5	15	1	4	-1.6	156.6
12	70	30	2	24	1	2	0.6	3.7	1	2	0.06	1	1.0	7.5	2	12	-1.597	33.3
13	70	60	1	12	2	2	0.6	3.7	2	2	0.06	1	1.0	15	1	3	-1.581	59.4
14	70	60	1	12	2	2	0.6	1.8	1	1	0.12	2	0.5	7.5	2	2	-1.616	58.5
15	70	60	1	24	1	1	1.2	1.8	2	2	0.06	2	0.5	7.5	2	15	-1.618	29.7
16	70	60	1	24	1	1	1.2	3.7	1	1	0.12	1	1.0	15	1	14	-1.576	145.8

【0066】 對於每一實驗，製備一新鮮的200毫升PEO溶液；化學物質之濃度如表1所示以公克／公升、毫升／公升、或毫莫耳／公升表示。將浴溫保持恆定在25℃，且使用磁力攪拌棒以600轉／分鐘（rpm）攪動該浴。反電極為不銹鋼板。

【0067】 樣品為1公分厚的2公分×3公分AZ80鎂試樣。將試樣機械研磨至800細度，進行鑽孔用於與2毫米絕緣A1線進行陽極連接。在連接入口點周圍用環氧樹脂密封孔及線。

【0068】 在10分鐘的時間段內，在雙電極電池中量測OCP，以觀察變化。

【0069】 藉由將平均電壓乘以所確立的電流來確定能量。由資料記錄器每5秒記錄一次電壓資訊。

【0070】 第6圖示出來自DOE之選定結果，查看提供最佳化效能的樣品T6。601示出樣品T6的電壓PEO處理曲線，此處標記為「A」的點表示第一PEO處理區域之結束，在此期間初始氧化層變得連續並且電弧反應開始。點「B」為第二PEO處理區域之末端，在此處完成低強度電弧反應處理之初始。當將T6與實驗中之其他樣品比較時，A與B之間的電壓在較長時間內相當穩定，此表示正在形成高品質PEO膜。

【0071】 第6圖之曲線圖602示出相對於一DOE變數鍍覆之樣品OCP的圖表，DOE變數代表能量消耗、浴化學濃度及外觀之組合。此處標記為「T6」的點同時為最低OCP及最低人工DOE參數。603係為此樣品之OCP時間曲線，（與其他樣品不同）OCP隨時間相對穩定，初始浸漬可能為塗層中隨時間鈍化的多孔點。

【0072】 第6圖中之影像604為表面的200x光學影像，其示出塗層之均勻性質。

【0073】 實施例2-用苯胺處理鎂（Mg）之第二次最佳化

【0074】 執行第二DOE以進一步最佳化塗層效能。此製程係為三級分析，以樣品「T6」之參數為中心進一步最佳化製程。研究的參數及獲得的結果列於表2。在此實驗中，以下參數係為恆定的：SDS及檸檬酸鈉為24毫升／公升，SDS為0.05毫莫耳，電流密度為1安培／平方分米，浴溫為25℃，PEO處理時間為15分鐘，且用600轉／分鐘的磁力攪拌進行攪動。

【0075】 表2

試驗	毫升／200 毫升				結果	
	NaOH	Na ₂ SiO ₃	苯胺	H ₂ O ₂	浸漬	OCP
1	25	50	2.5	1.2	7	-1.541
2	25	60	3.7	1.8	8	-1.507
3	25	70	4.9	2.4	9	-1.511
4	35	50	3.7	2.4	6	-1.515
5	35	60	4.9	1.2	1	-1.495
6	35	70	2.5	1.8	4	-1.527
7	45	50	4.9	1.8	2	-1.510
8	45	60	2.5	2.4	3	-1.523
9	45	70	3.7	1.2	5	-1.505

【0076】 所評估的結果為OCP及腐蝕保護。OCP係經過分析量測的。腐蝕係用浸漬在5重量%之NaCl溶液中的樣品以點蝕所需時間來主觀量測的。樣品5最佳，在5小時後無點蝕。

【0077】 如可觀察到地，藉由進一步改進浴組成及製程，OCP自第一實驗顯著降低。

【0078】 實施例3-用苯胺處理鋁（Al）

【0079】 執行一簡單實驗來驗證該製程自鹼性陽極氧化浴中在Al基板上沉積微弧形成（micro arc developed）氮化物表面的能力。

【0080】 將2公分×3公分之6061基板脫脂並拋光。

【0081】 為每一樣品新鮮製備含有45公克／公升之NaOH、60公克／公升之Na₂SiO₃、24公克／公升之檸檬酸鈉、6毫升／公升之過氧化氫、4.9毫升／公升之苯胺、及0.05毫莫耳／升之SDS的PEO浴。

【0082】 在4安培／平方分米的恆定電流下執行PEO達15分鐘。第7圖之701示出陽極氧化製程之電壓時間曲線，其清楚地示出與鎂PEO製程之相似性。

【0083】 第7圖之702示出SEM影像，且703示出塗層之SEM/EDS分析，其示出在塗層中存在氮、以及Si、Na、Mg、Al及O。Si之水準表示大部分塗層包含矽酸鋁及氧化鋁。氮化物具有鋁。

【0084】 實施例4-用苯胺處理鈦（Ti）

【0085】 另執行一簡單實驗來驗證該製程自鹼性PEO浴中在Ti基板上沉積微弧形成含氮化物表面的能力。

【0086】 將1公分×3公分之Ti基板拋光並脫脂。

【0087】 為每一樣品新鮮製備含有45公克／公升之NaOH、60公克／公升之 Na_2SiO_3 、24公克／公升之檸檬酸鈉、6毫升／公升之過氧化氫、4.9毫升／公升之苯胺、及0.05毫莫耳／公升之SDS的PEO浴。

【0088】 在4安培／平方分米的恆定電流下執行PEO達15分鐘。第7圖之704示出PEO製程之電壓時間曲線，其清楚地示出與鎂PEO製程之相似性。

【0089】 第7圖之705示出SEM影像，且706示出塗層之SEM/EDS分析，其示出在塗層中存在氮、以及Si、Na、Ca、Mg、Al、Ti及O。Si之水準表示大部分塗層包含矽酸鈦及氧化鈦。氮化物具有鈦。

【0090】 對於PEO處理Ti基板（第9圖，902），第9圖之903及904中之XPS光譜表示在塗層中存在Ti之碳化物及氮化物。結果表示，向PEO浴化學中加入苯胺有助於在塗層中形成碳化鈦及氮化鈦。

【0091】應理解，以上揭露之變化及其他特徵及功能或其替代形式可結合至諸多其他不同的系統或應用中。熟習此項技術者隨後可對其進行各種目前未預見或未預料到的替代形式、修改、變化或改善，此亦旨在包含在以下申請專利範圍中。

【符號說明】

【0092】

100：方法

102、104、106、108、110、112、114、120：方塊

301、402：SEM/EDS分析

302、404：SEM影像

401：塗佈Mg基板

403：光學顯微鏡影像

601、602、603：曲線圖

604、801、802、901、902：影像

701、704、903、904：曲線圖

702、705：影像

703、706：SEM/EDS分析

905：氮化物

906：碳化物

A、B：點

T6：樣品

【生物材料寄存】：無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種保護基板的方法，包含以下步驟：

將一基板放入為該基板配置的受控電導率電漿電解氧化（plasma electrolytic oxidation，PEO）浴中；其中該電漿電解氧化浴包括含氮有機化合物，以及

施加電壓達一時間段，以在該基板上產生約 1 微米至 100 微米厚的實質上連續之含氮化物或氮化合物的電漿電解氧化層。

【請求項2】 如請求項1所述之方法，其中所施加之電壓小於約160伏特。

【請求項3】 如請求項1或2所述之方法，其中施加電壓之時間段為至少約100秒。

【請求項4】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴為pH大於8的鹼性電漿電解氧化浴。

【請求項5】 如請求項1或2所述之方法，其中該含氮有機化合物為一級胺、二級胺或三級胺。

【請求項6】 如請求項1或2所述之方法，其中該含氮有機化合物為在聚合時形成含氮導電聚合物的單體。

【請求項7】 如請求項5所述之方法，其中該含氮有機化合物選自苯胺、吡咯、三乙胺及其組合。

【請求項8】 如請求項1或2所述之方法，其中該含氮有機化合物為苯胺。

【請求項9】 如請求項1或2所述之方法，其中該基板係為鎂基板、鈦基板或鋁基板。

【請求項10】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴包括約5公克／公升至80公克／公升的氫氧化鈉及氫氧化鉀之至少一者。

【請求項11】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約10公克／公升至90公克／公升的偏矽酸二鈉。

【請求項12】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約1公克／公升至40公克／公升的檸檬酸鈉。

【請求項13】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化更包括約2毫升／公升至30毫升／公升的過氧化氫。

【請求項14】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的在聚合時形成含氮導電聚合物的單體，或者約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的含氮有機化合物。

【請求項15】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1毫莫耳／公升至1莫耳／公升的界面活性劑。

【請求項16】 如請求項1或2所述之方法，更包括基板預處理步驟。

【請求項17】 如請求項1或2所述之方法，其中該電漿電解氧化浴保持在室溫下。

【請求項18】 一種保護基板的方法，包含以下步驟：

預處理一鎂、鈦或鋁的基板；

用去離子水清潔該基板；

將該基板放入為該基板配置的受控電導率電漿電解氧化浴中；其中該電漿電解氧化浴包括含氮有機化合物，以及

施加電壓達一時間段，以在該基板上產生約 1 微米至 100 微米厚的實質上連續之含氮化物或氮化合物的電漿電解氧化層。

【請求項19】 如請求項18所述之方法，其中該預處理步驟包含以下至少一者：在酸浴中處理該基板、機械粗糙化該基板、及在鹼浴中清潔該基板。

【請求項20】 如請求項18或19所述之方法，其中該電漿電解氧化浴包括約5公克／公升至80公克／公升的氫氧化鈉及氫氧化鉀之至少一者。

【請求項21】 如請求項18或19所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約10公克／公升至90公克／公升的偏矽酸二鈉。

【請求項22】 如請求項18或19所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約1公克／公升至40公克／公升的檸檬酸鈉。

【請求項23】 如請求項18或19所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約2毫升／公升至30毫升／公升的過氧化氫。

【請求項24】 如請求項18或19所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的在聚合時形成含氮導電聚合物的單體，或約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的含氮有機化合物。

【請求項25】 如請求項18或19所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1毫莫耳／公升至1莫耳／公升的界面活性劑。

【請求項26】 如請求項18或19所述之方法，其中該電壓具有小於約160伏特的峰值電壓。

【請求項27】 如請求項18或19所述之方法，其中控制該電漿電解氧化浴之電導率，以在小於約10安培／平方分米之電流密度下，將電漿電解氧化處理期間之任何微弧產生電壓限制在約160伏特以下。

【請求項28】 一種電漿電解氧化塗佈基板，其係根據如請求項1至27中任一項所述之方法生產，該電漿電解氧化塗佈基板包含約1微米至100微米厚的實質上連續之含氮化物層。

【請求項29】 一種電漿電解氧化塗佈基板，其具有約1微米至100微米厚的實質上連續之含氮化物或氮化合物層，其中該實質上連續之含氮化物層在低於約160伏特之電壓及小於約10安培／平方分米之電流密度下在電漿電解氧化製程期間形成。

【請求項30】 如請求項29所述之電漿電解氧化塗佈基板，其中該基板係為鋁、鈦或鎂。

【請求項31】 一種保護基板的方法，其係包含以下步驟：

將一基板放入為該基板配置的受控電導率鹼性電漿電解氧化浴中；其中該電漿電解氧化浴包括含氮有機化合物，以及

施加電壓達一時間段，以在該基板上產生約 1 微米至 100 微米厚的電漿電解氧化層。

【請求項32】 如請求項31所述之方法，其中所施加之電壓小於約160伏特。

【請求項33】 如請求項31或32所述之方法，其中施加電壓之時間段為至少約100秒。

【請求項34】 如請求項31或32所述之方法，其中該鹼性電漿電解氧化浴之pH大於8。

【請求項35】 如請求項31或32所述之方法，其中該含氮有機化合物為在聚合時形成含氮導電聚合物的單體。

【請求項36】 如請求項31或32所述之方法，其中該含氮有機化合物為一級胺、二級胺或三級胺。

【請求項37】 如請求項35所述之方法，其中該含氮有機化合物選自苯胺、吡咯、三乙胺及其組合。

【請求項38】 如請求項31或32所述之方法，其中該含氮有機化合物為苯胺。

【請求項39】 如請求項31或32所述之方法，其中該基板係為鎂基板、鈦基板或鋁基板。

【請求項40】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴包括約5公克／公升至80公克／公升的氫氧化鈉及氫氧化鉀之至少一者。

【請求項41】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約10公克／公升至90公克／公升的偏矽酸二鈉。

【請求項42】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約1公克／公升至40公克／公升的檸檬酸鈉。

【請求項43】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約2毫升／公升至30毫升／公升的過氧化氫。

【請求項44】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的在聚合時形成含氮導電聚合物的單體，或約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的含氮有機化合物。

【請求項45】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1毫莫耳／升至1莫耳／升的界面活性劑。

【請求項46】 如請求項31或32所述之方法，更包括基板預處理步驟。

【請求項47】 如請求項31或32所述之方法，其中該電漿電解氧化浴保持在室溫下。

【請求項48】 一種保護基板的方法，包含以下步驟：

預處理一鎂、鈦或鋁的基板；

用去離子水清潔該基板；

將該基板放入為該基板配置的受控電導率鹼性電漿電解氧化浴中；其中該電漿電解氧化浴包括含氮有機化合物，以及

施加電壓達一時間段，以在該基板上產生約 1 微米至 100 微米厚的電漿電解氧化層。

【請求項49】 如請求項48所述之方法，其中該預處理步驟包含以下至少一者：在酸浴中處理該基板、機械粗糙化該基板、及在鹼浴中清潔該基板。

【請求項50】 如請求項48或49所述之方法，其中該電漿電解氧化浴包括約5公克／公升至80公克／公升的氫氧化鈉或氫氧化鉀之至少一者。

【請求項51】 如請求項48或49所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約10公克／公升至90公克／公升的偏矽酸二鈉。

【請求項52】 如請求項48或49所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約1公克／公升至40公克／公升的檸檬酸鈉。

【請求項53】 如請求項48或49所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約2毫升／公升至30毫升／公升的過氧化氫。

【請求項54】 如請求項48或49所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的在聚合時形成含氮導電聚合物的單體，或約0.1莫耳／公升至1莫耳／公升的含氮有機化合物。

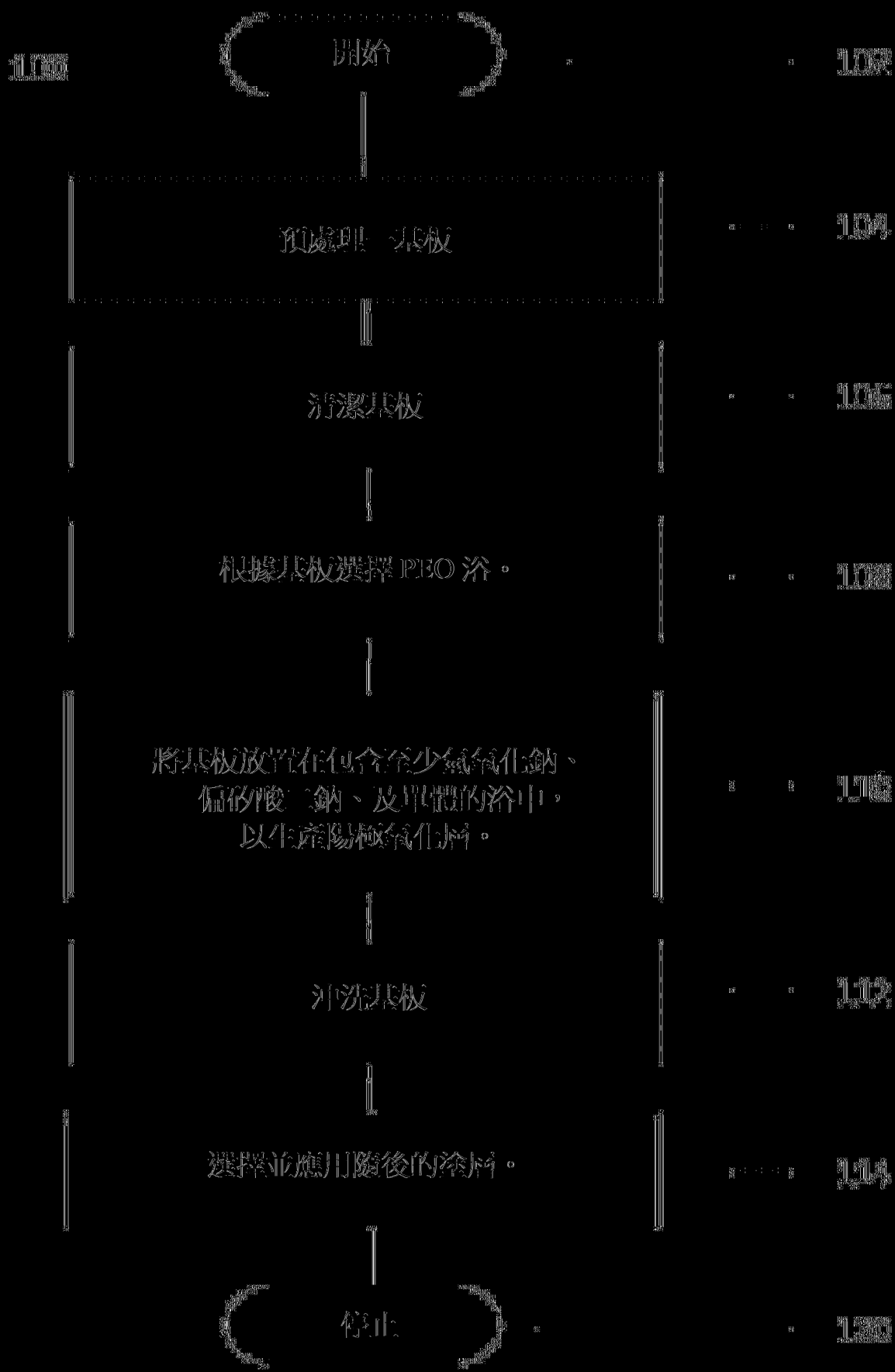
【請求項55】 如請求項48或49所述之方法，其中該電漿電解氧化浴更包括約0.1毫莫耳／公升至1莫耳／公升的界面活性劑。

【請求項56】 如請求項48或49所述之方法，其中該電壓具有小於約160伏特的峰值電壓。

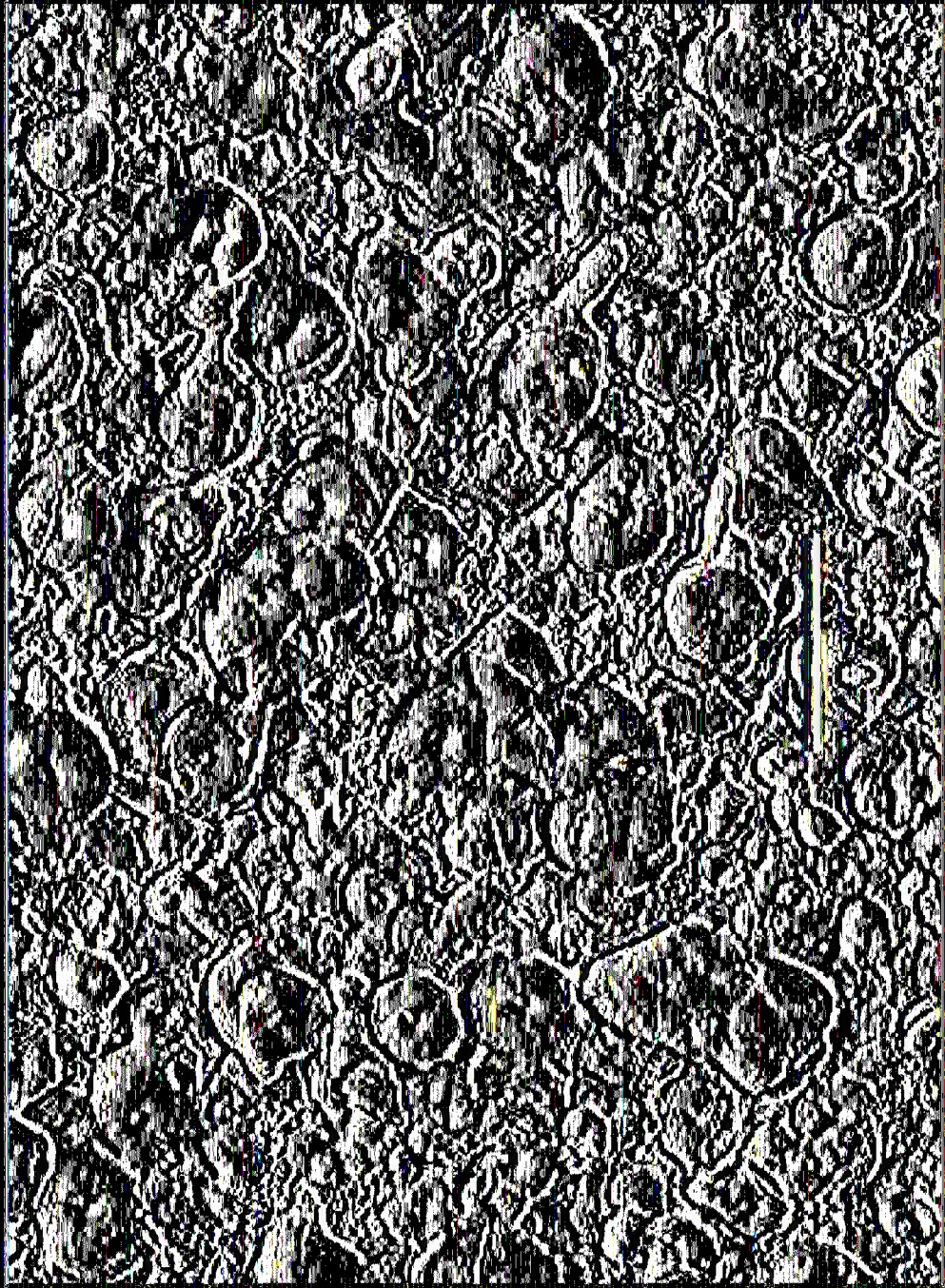
【請求項57】 如請求項48或49所述之方法，其中控制該電漿電解氧化浴之電導率，以在小於約10安培／平方分米之電流密度下，將電漿電解氧化處理期間之任何微弧產生電壓限制在約160伏特以下。

【請求項58】 一種陽極氧化基板，其係根據如請求項31至57中任一項所述之方法生產，該陽極氧化基板包含約1微米至100微米厚的實質上連續之含氮化物層。

〔發明圖式〕



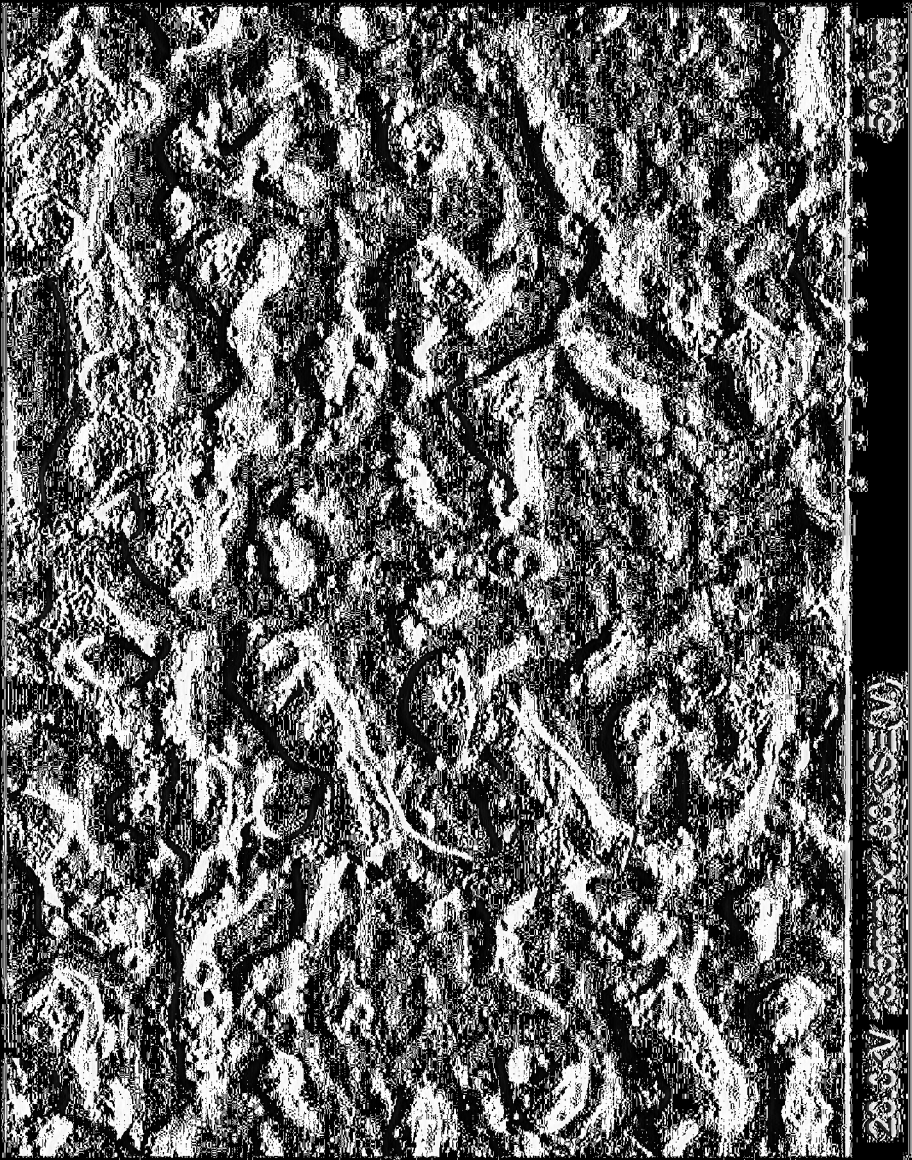
第1圖
第 1 頁，共 10 頁(發明圖式)



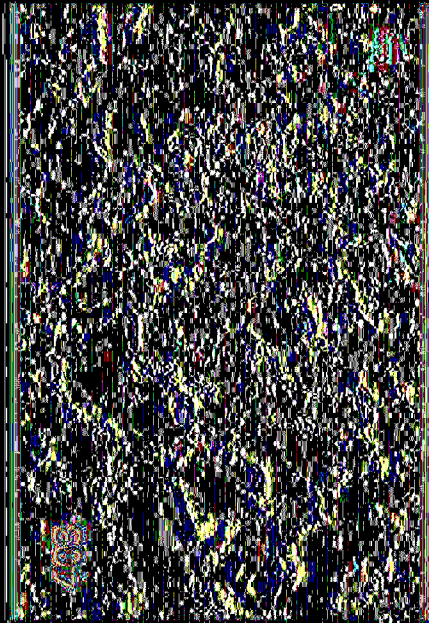
第2圖

元素	重量%	原子%
C	8.58	5.83
N	0.00	0.00
O	25.09	57.84
Mg	4.62	5.77
Al	3.04	2.57
Si	11.71	8.63

SEM



SEM



元素	重量%	原子%
C	5.74	9.03
N	11.19	20.45
O	26.62	31.60
Na	2.99	2.49
Mg	12.51	25.21
Al	4.89	8.28
Si	22.98	16.92

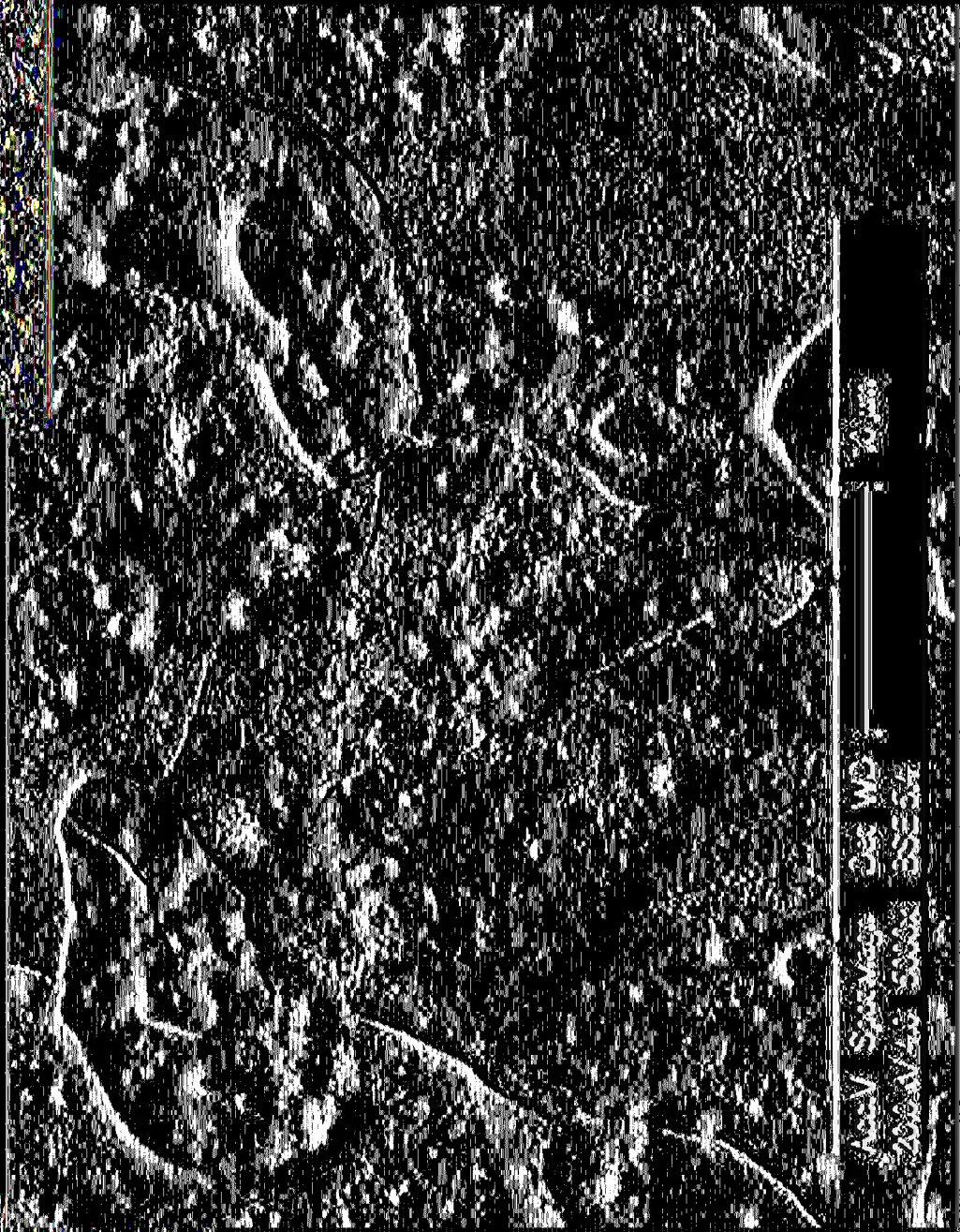
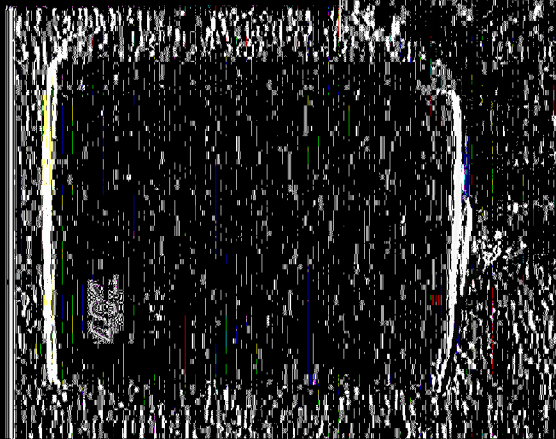
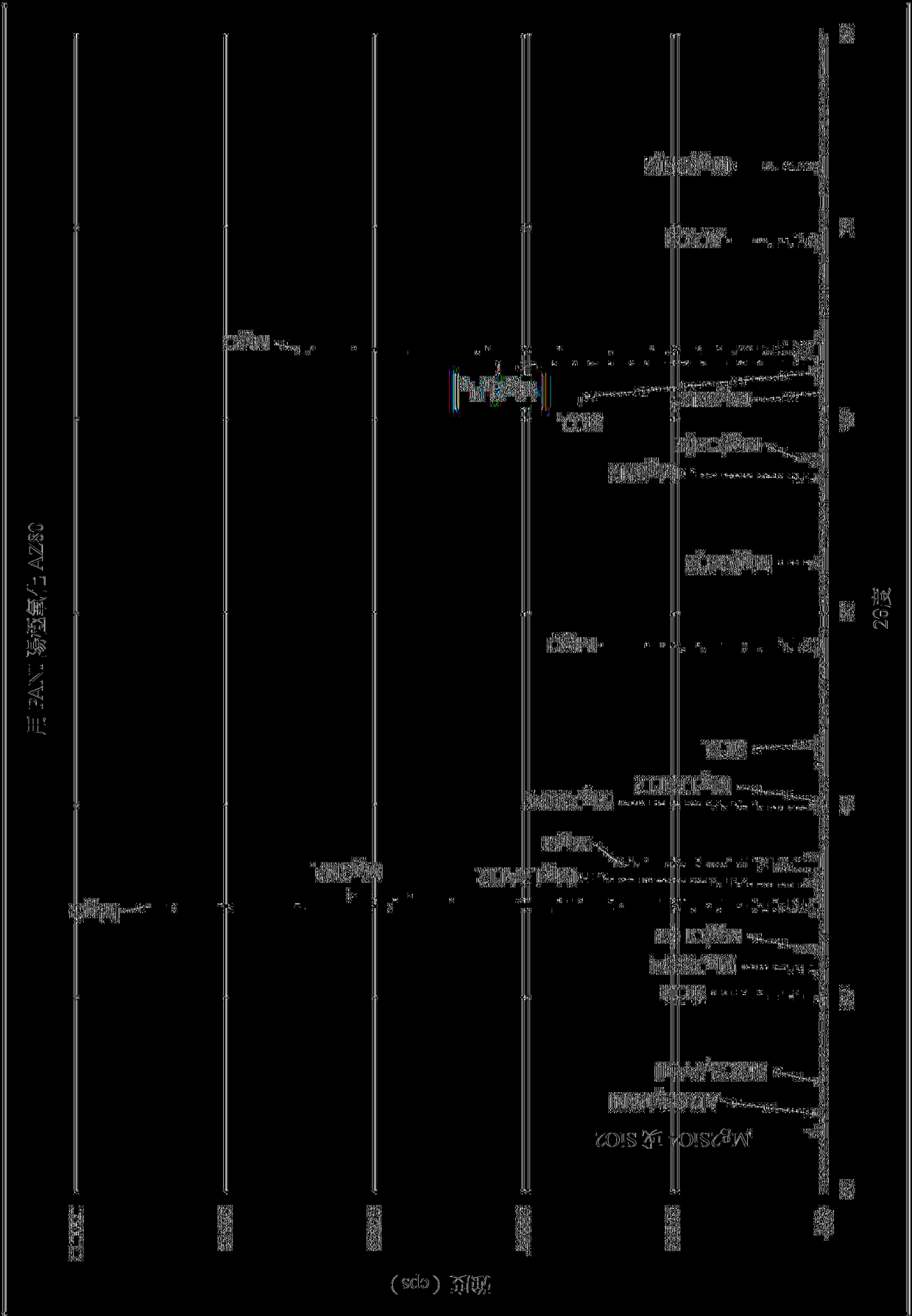
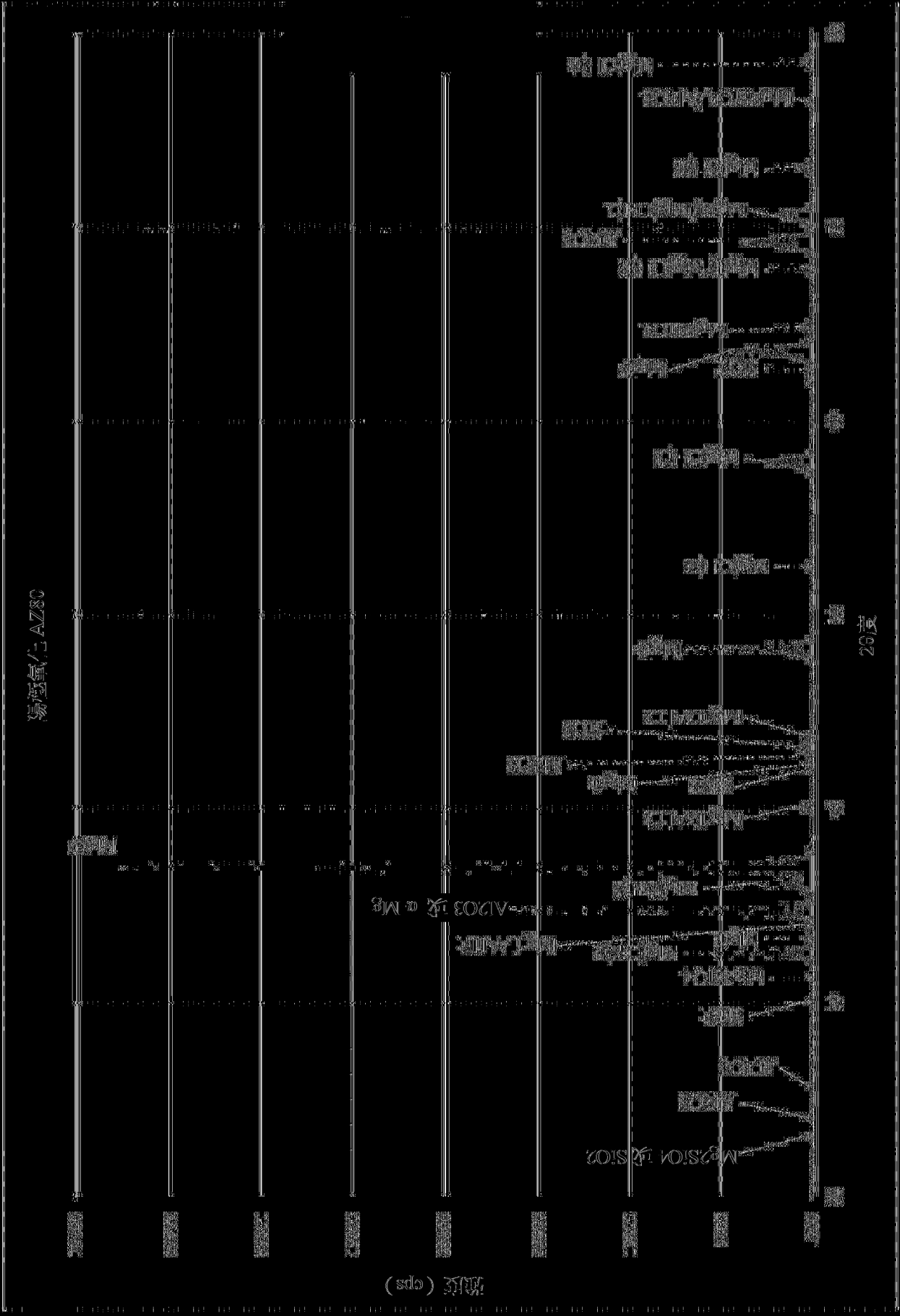


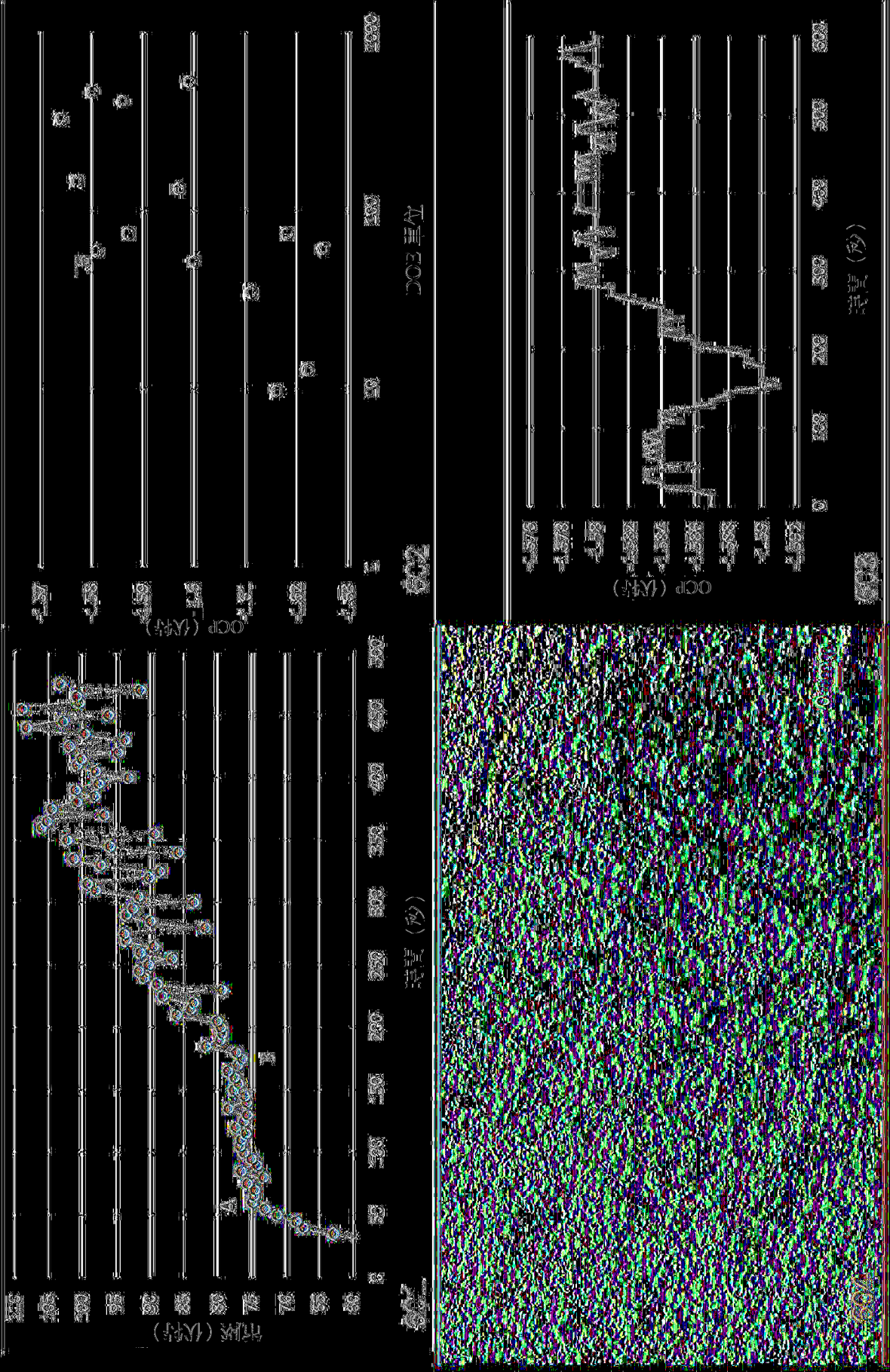
圖 7



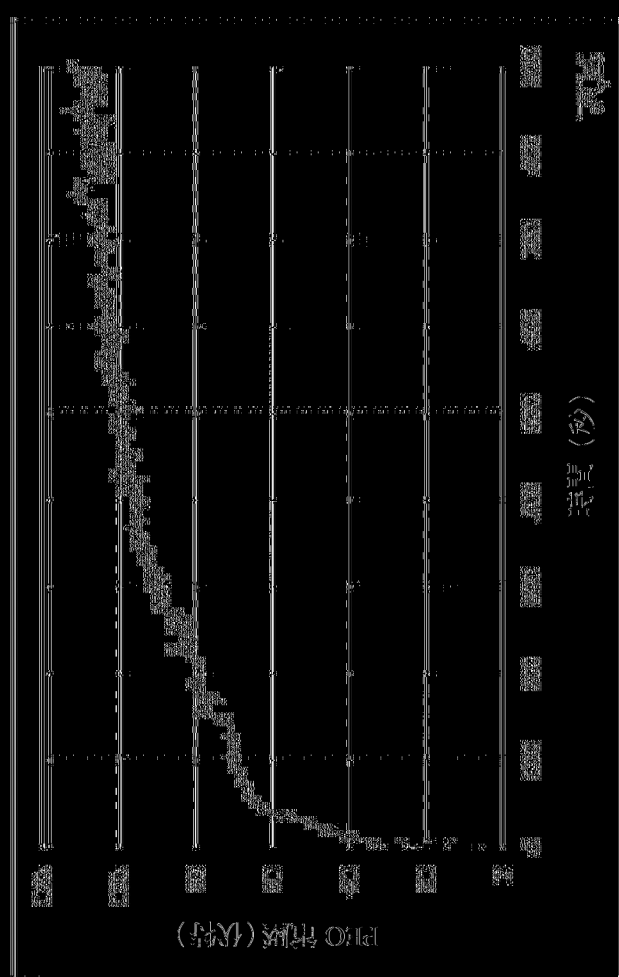
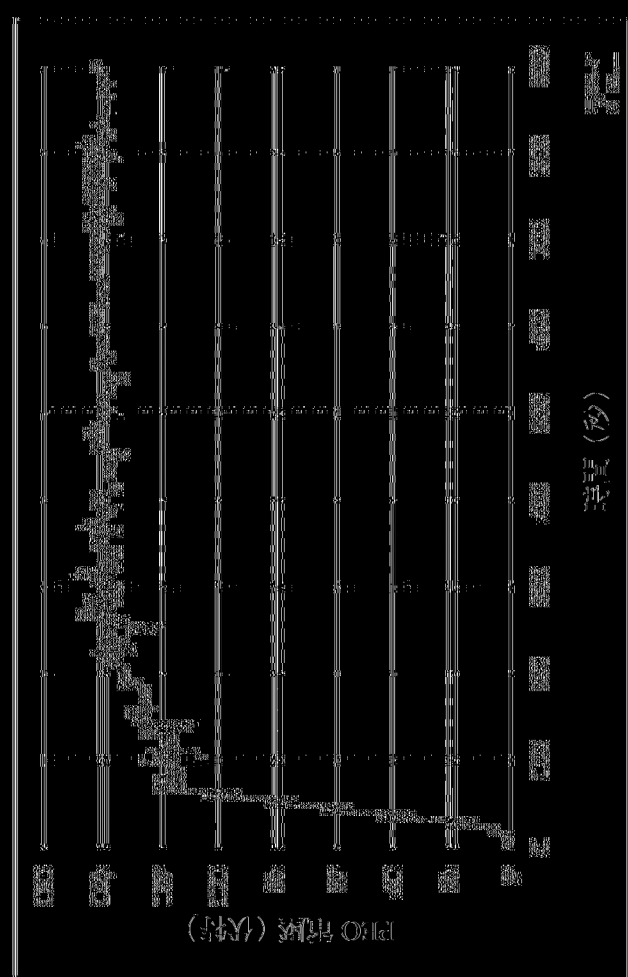
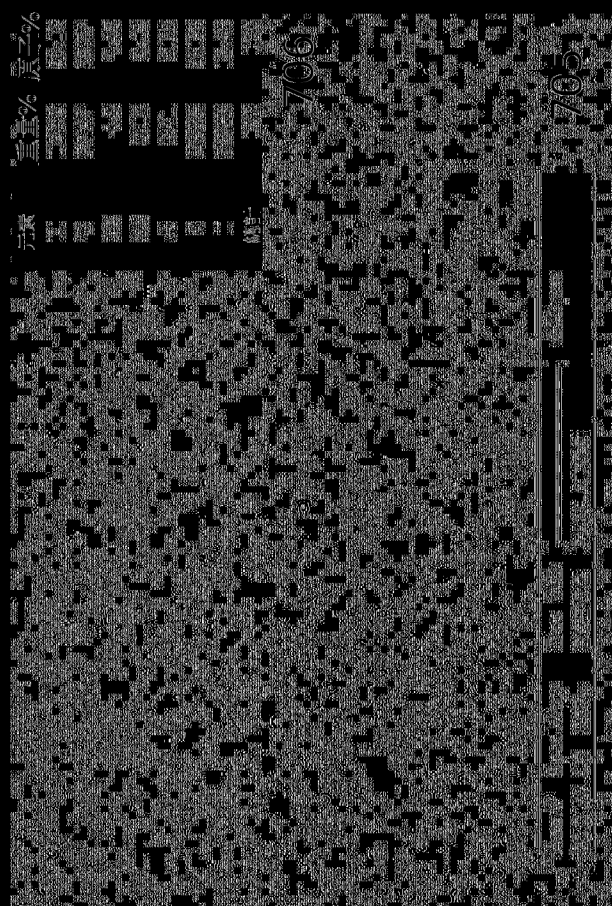
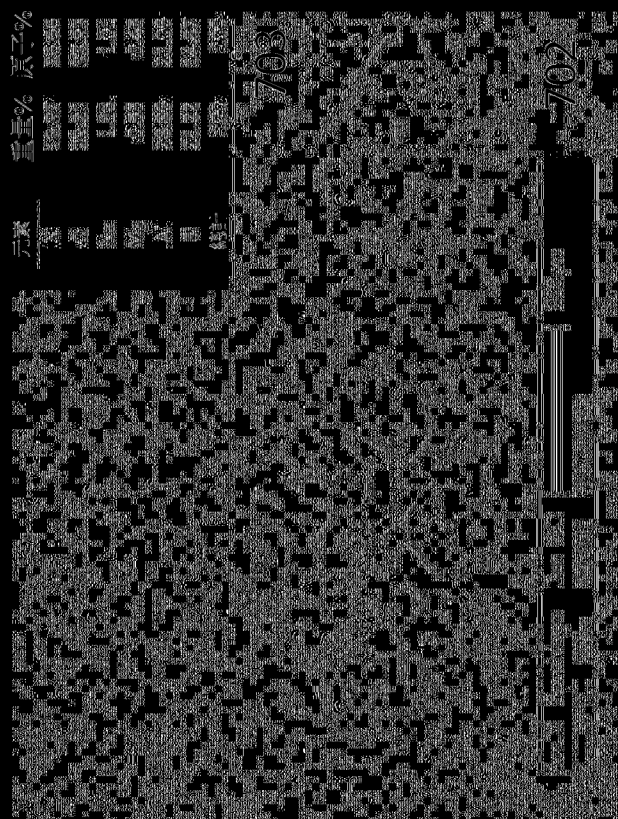
第5A圖

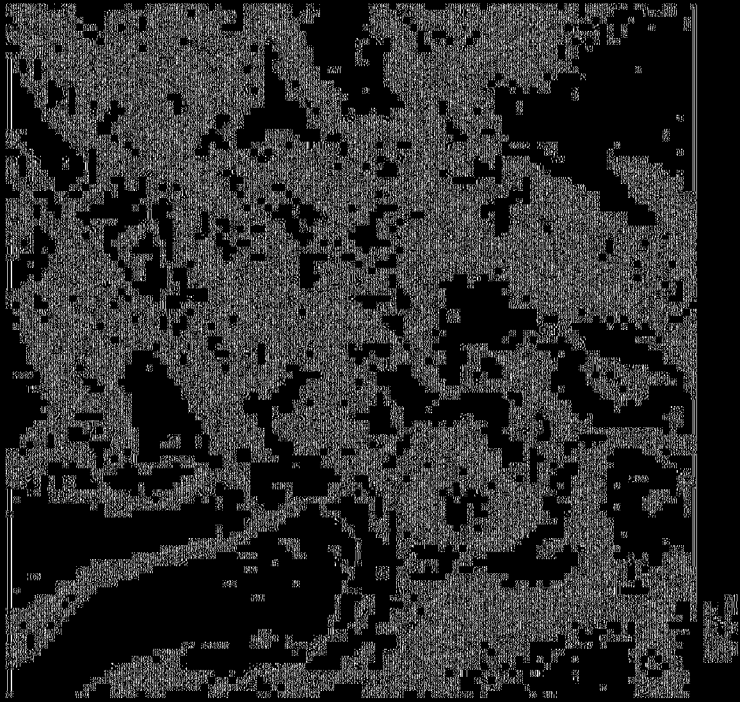
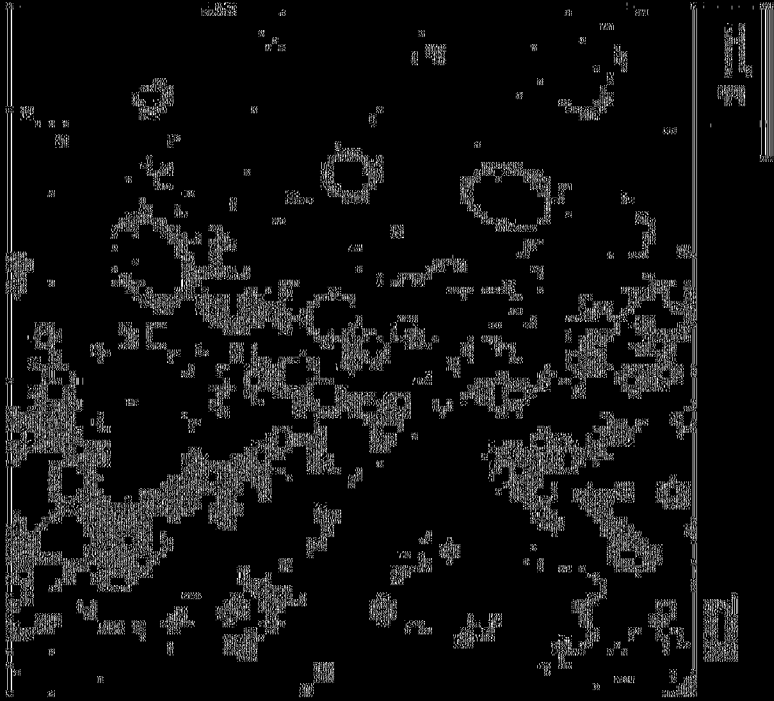


第53頁



第6圖





第 8 頁

