(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 201319326 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100140271 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 04 日
(51)Int. Cl.： *C25D11/02 (2006.01)*
(71)申請人：和淞科技股份有限公司 (中華民國) TAIWAN PURITIC CORP. (TW)
新竹縣湖口鄉光復南路 33 號
(72)發明人：鄧煥平 TENG, HUAN PING (TW) ；呂福興 LU, FU HSING (TW)
(74)代理人：蔡朝安
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 15 頁

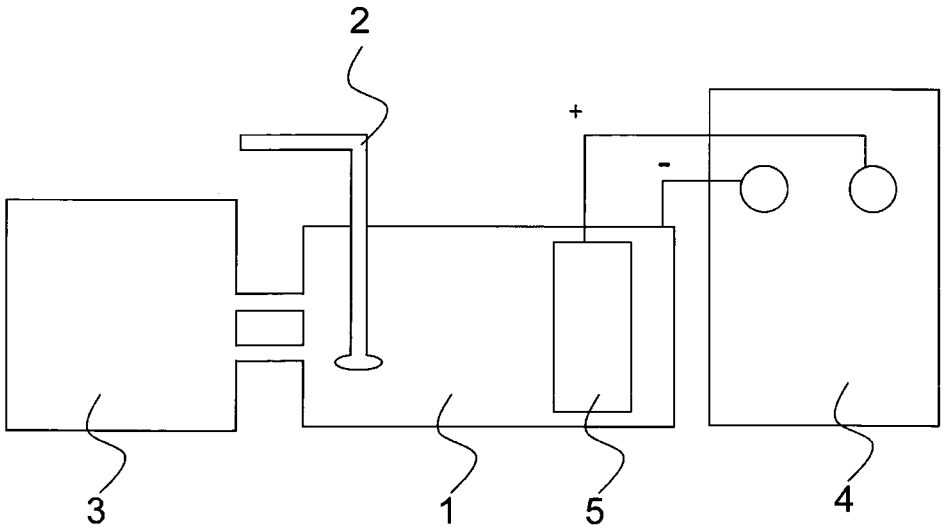
(54)名稱

閥金屬電漿電解氧化表面處理方法

SURFACE PROCESSING METHOD ON VALVE METAL USING PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION

(57)摘要

一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其特徵在於所用之一電解液至少包含碳酸氫根，且電解液之 pH 值為 7-14。本發明可提供符合業界標準之氧化膜，且本發明之電解液之主鹽為碳酸氫鹽，其相較於矽酸鹽、鋁酸鹽及磷酸鹽，具有成本及取得容易度之優勢，因此相較於習知的電解液具有優勢。



1：電解槽
2：攪拌器
3：冷卻裝置
4：電源供應器
5：基材

201319326

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100140271

※ 申請日：100.11.04　※IPC 分類：C25D 11/02 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

閥金屬電漿電解氧化表面處理方法

SURFACE PROCESSING METHOD ON VALVE METAL USING PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION

二、中文發明摘要：

一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其特徵在於所用之一電解液至少包含碳酸氫根，且電解液之 pH 值為 7-14。本發明可提供符合業界標準之氧化膜，且本發明之電解液之主鹽為碳酸氫鹽，其相較於矽酸鹽、鋁酸鹽及磷酸鹽，具有成本及取得容易度之優勢，因此相較於習知的電解液具有優勢。

三、英文發明摘要：

A surface processing method on valve metal using plasma electrolytic oxidation is characterized in using electrolyte which at least includes bicarbonate ion and has a pH value ranging from 7 to 14. The present invention may provide an oxidative film compliant with industry. In addition, the main salt, bicarbonate, contained in the electrolyte of the present invention has advantages in cost and availability in comparison to silicate, aluminate and phosphate used in conventional electrolytes.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	電解槽
2	攪拌器
3	冷卻裝置
4	電源供應器
5	基材

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，尤係關於一種使用碳酸氫根的閥金屬電漿電解氧化表面處理方法。

【先前技術】

電漿電解氧化技術又稱為微弧氧化技術，等離子體氧化、陽極火花沉積、火花放電陽極沉積和表面陶瓷化等，其性質為一種直接在金屬表面原位生長氧化膜之技術。電漿電解氧化技術是一種在陽極氧化的基礎上發展的表面處理技術，其可用於鋁、鎂、鈦、鋯及鉭等閥金屬或合金。

電漿電解氧化是將樣品金屬置於電解液中，在表面上施加電壓，最初表面會氧化成膜。當電壓超過某一臨界值時，這層氧化絕緣膜上較薄的地方將會被擊穿，發生類似電漿放電現象。反應時表面的瞬間可達到（約 8000K）的高溫，使金屬表面在熱化學、電漿效應和電化學的共同作用下生成氧化陶瓷膜層。因為氧化陶瓷膜層與基材氧化且燒結，故氧化陶瓷膜層之厚度可達 100μm 以上。氧化陶瓷膜層因從基材上生長，故與基材有著良好的結合力。而且電漿電解氧化技術在製程、設備需求及廢水處理方面皆比傳統陽極處理法簡單，故可降低成本，具有很高的應用推展價值。

因此，相於傳統的陽極氧化技術，電漿電解氧化技術的主要特點有：

a. 電漿電解氧化直接把基材金屬氧化燒結成氧化陶瓷膜，與基材緊密結合，不易脫落。

b. 一般陽極處理膜後只能達 30μm，但電漿電解氧化陶瓷層厚度可達 30～200μm。

c. 操作簡單，環境污染很小，縮減前處理程序，節省操作時間與

成本。

d. 提升了材料的表面硬度、耐磨性與耐蝕性。

電漿電解氧化技術電解液的組成和濃度是影響電漿電解氧化膜的結構和性能的重要因素，也是研究電漿電解氧化技術的重點。在選擇電解液組成時必須考慮到電漿電解氧化成膜的過程，因此電解液中要有能產生氧化膜的物質，又要有對氧化膜鈍化的物質，及/或對形成氧化膜有抑制作用的物質。

目前電漿電解氧化技術專利與文獻上之電解液多為矽酸鹽類電解液、鋁酸鹽類電解液、磷酸鹽類電解液。其中大多數電漿電解氧化技術以矽酸鹽類(DE4209733、US6350028)或磷酸鹽類(RU2070622)為主鹽。

有鑑於電漿電解氧化技術所具之優勢以及電解液的組成對於電漿電解氧化技術之重要性，開發一種用於電漿電解氧化技術的新穎電解液，是目前所需努力的目標。

【發明內容】

本發明係提供一種電漿電解氧化技術，其具有新穎電解液。

依據本發明之一實施例，一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，包含下列步驟：提供一電解液至一電漿電解氧化裝置，其中電解液至少包括碳酸氫根，且電解液之 pH 值為 7-14；浸潤一基材於電解液，其中基材包含一閥金屬材料；將基材與電漿電解氧化裝置電性連接；以及自電漿電解氧化裝置之一電極提供一陽極電流於基材，使一閥金屬氧化物膜形成於基材之表面。

依據本發明之另一實施例，一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其特徵在於所用之一電解液至少包含碳酸氫根，且電解液之 pH 值為 7-14。

本發明上述及其他態樣、特性及優勢可由附圖及實施例之說明而可

更加了解。

【實施方式】

本發明係提供一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，本發明之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法可藉由習知的電漿電解氧化裝置實施。請參照圖 1 為一示意圖顯示一電漿電解氧化裝置，其可由電解槽 1、攪拌器 2、冷卻裝置 3 和電源供應器 4 組成。利用上述的電漿電解氧化裝置的高功率電源供應器 4，陰極可為不鏽鋼、白金、白金鈦等鈍態金屬，陽極為待鍍著之基材 5，其中基材 5 具有閥金屬，閥金屬例如但不限於鋁、鎂、鈦、鋯或鉭，較佳者為鋁。

進行電漿電解氧化塗佈程序時，將待進行表面處理的基材 5 置於電源供應器 4 之陽極並浸潤於電解槽 1 中的電解液，將基材 5 與電源供應器 4 電性連接，並自電漿電解裝置之電源供應器 4 一電極提供一陽極電流於基材 5。陽極電流及陰極電流可由直流電源供應器、交流電源供應器或脈衝電源供應器所提供。其中，陽極電流之電流密度可為 0.5-50 A/dm^2，電壓為 60-1000V；陰極電流之電流密度可為 0.5-50 A/dm^2，電壓為 1-600V。

藉由上述步驟，可使一閥金屬氧化物膜形成於基材 5 之表面。當電壓超過某一臨界值時，這層氧化絕緣膜上較薄的地方將會被擊穿，發生類似電漿放電現象，反應時表面的瞬間可達到高溫，使金屬表面在熱化學、電漿效應和電化學的共同作用下生成氧化陶瓷膜層。

此外，待鍍著之基材 5 可進行若干前處理步驟，例如清潔、去油等等；以及電漿電解氧化程序完成後可進行後處理步驟，例如水洗及烘乾處理，以獲得高品質之閥金屬氧化物膜。

本發明之電解液至少包含碳酸氫根，且電解液之 pH 值為 7-14，其中 pH 值較佳為 8-12。碳酸氫根之較佳濃度為大於 4g /L，碳酸氫根之對應陽離子可包含鹼金族(例如鈉、鉀)、鹼金族(例如鈣、鎂)、鋁、銨、鑭系元素或其他稀土元素等。

此外，碳酸氫根之來源可由碳酸根水解所提供。

本發明之電解液更包含矽酸根、磷酸根、硼酸根、釩酸根、鎢酸根、鉬酸根、鋁酸根或其組合。其中在一較佳實施例中，本發明之電解液中以碳酸氫根為主鹽，亦即酸氫根之濃度大於矽酸根、磷酸根、硼酸根、釩酸根、鎢酸根、鉬酸根或鋁酸根任一之濃度。

本發明之電解液之 pH 為 7-14，其可藉由氫氧化物、硼酸根化合物或其組合進行調整。氫氧化物例如為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈷、氫氧化鎂、氫氧化銨、氫氧化鋁、氫氧化鈣或具氫氧根之鑭系元素。

電解液中可加入適當的添加劑以調整膜的生長速率，獲得強度、硬度、結合力、耐腐蝕性能均優良的氧化陶瓷層。舉例而言，電解液可加入皮膜增厚劑、皮膜調整劑、輔助添加劑。皮膜增厚劑例如為碳酸氫鈉、矽酸鈉、鋁酸鈉、磷酸鈉、鎢酸鈉或其組合。添加皮膜增厚劑能抑制電漿電解氧化皮膜層的增加，並可增加皮膜層的耐磨性能。皮膜調整劑例如為含焦磷酸鈉、六偏磷酸鈉、過氧化物或其組合。過氧化物例如為過氧化氫、過氧化錳、過氧化鈉、過氧化鉀，或其他金屬過氧化物。

電解液可再包含其他輔助添加劑，其包含丙三醇、乙二醇、檸檬酸鈉、酒石酸鈉、酒石酸鉀、酒石酸鉀鈉或其組合。以及，電解液可添加其他粉末狀之輔助添加劑，其包含氮化硼、二氧化矽、氧化鋁、碳化矽或二硫化鉬粉末。粉末之粒徑大小可為 1nm~50 μm，其作用可使膜層中皮膜的生長速率增加。

實施例：

如表 1 所示，本發明之實施例 1(N1)、實施例 2(N2)及其他先前技術對照組(DE4209733(DE)、RU2070622(RU)、US6365028(US))之電解液成份如下所列。其中本發明之實施例 1(N1)、實施例 2(N2)之電解液包含 4g/l Na_2HCO_3。

表一、本發明之實施例與先前技術之電解液成份

電解液成份	DE4209733 (DE)	RU2070622 (RU)	US6365028 (US)	實施例 1 (N1)	實施例 2 (N2)
KOH [g/l]	2	1	2		
Na_2SiO_3 [g/l]	9	2	4	2	2
$Na_4P_2O_7$ [g/l]		3	4	3	3
H_2O_2 [ml/l]			3		
Na_2HCO_3[g/l]				4	4
BN[g/l]					0.5

以直流電源(DC)，電池密度為 10 A/dm^2，進行電漿電解氧化一小時，所得之氧化膜如圖 2 所示。所得氧化膜之晶相為 αAl_2O_3、γAl_2O_3、$Al_6Si_2O_3$，其 X 光繞射圖性質如圖 3 所示。

表二、本發明之實施例與先前技術所得之氧化膜性質

	DE4209733 (DE)	RU2070622 (RU)	US6365028 (US)	實施例 1 (N1)	實施例 2 (N2)
物理性質					
厚度 [μm]	155.1±20	60.5±4	44.7±12	37.8±5	36.5±6
粗糙度[Ra]	16.15±0.11	3.96±0.21	6.66±0.54	5.97±0.73	5.82±0.6
硬度 [Hv]	1030.0	300.0	678.7	711.8	692.6
晶相	αAl_2O_3、γAl_2O_3、$Al_6Si_2O_3$				
熱性質					
Tj [℃]	83.8	85	84.8	84.5	83
R [℃/W]	2.86	1.57	2.18	2.23	1.95
抗腐蝕性質					
V_{corr}[V]	-0.55	-0.68	-0.70	-0.41	-0.71
I_{corr} [μA/cm]	3.13	37.36	2.87	2.40	1.40

請一併參考圖 2 及表 2，利用本發明之電解液，可以於閥金屬表面

生成氧化膜，其厚度大於 30 μm。此外，在形成之氧化膜性質比較方面，其厚度、硬度與 US6365028 相近，粗糙度與 RU2070622 相近，並且具有較低之熱阻值，因此散熱能力良好。

綜合上述，利用本發明之電解液可產生符合業界標準之氧化膜，且本發明之電解液之主要成份為碳酸氫鹽，其相較於矽酸鹽、鋁酸鹽及磷酸鹽，具有成本及取得容易度之優勢，因此相較於習知的電解液具有優勢。

以上所述之實施例僅是為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 為側視圖顯示依據本發明一實施例之電漿電解氧化裝置。

圖 2 至圖 3 顯示依據本發明另一實施例之實驗結果。

【主要元件符號說明】

1	電解槽
2	攪拌器
3	冷卻裝置
4	電源供應器
5	基材

七、申請專利範圍：

1. 一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，包含下列步驟：

提供一電解液至一電漿電解氧化裝置，其中該電解液至少包括碳酸氫根，且該電解液之 pH 值為 7-14；

浸潤一基材於該電解液，其中該基材包含一閥金屬材料；

將該基材與該電漿電解氧化裝置電性連接；以及

自該電漿電解氧化裝置之一電極提供一陽極電流於該基材，使一閥金屬氧化物膜形成於該基材之表面。

2. 如請求項 1 之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液更包含矽酸根、磷酸根、硼酸根、釩酸根、鎢酸根、鉬酸根、鋁酸根或其組合。

3. 如請求項 2 之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該碳酸氫根之濃度大於矽酸根、磷酸根、硼酸根、釩酸根、鎢酸根、鉬酸根或鋁酸根任一之濃度。

4. 如請求項 1 之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液更包含矽酸根、磷酸根或其組合。

5. 如請求項 1 之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該碳酸氫根之濃度大於 4g /L。

6. 如請求項 1 之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該碳酸氫根係由碳酸根水解所提供。

7. 如請求項 1 之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液更包含氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈷、氫氧化鎂、氫氧化銨、氫氧化鋁、氫氧

化鈣或具氫氧根之鑭系元素。

8. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液更包含焦磷酸鈉、六偏磷酸鈉、過氧化物或其組合。

9. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液更包含一輔助添加劑，其包含丙三醇、乙二醇、檸檬酸鈉、酒石酸鈉、酒石酸鉀、酒石酸鉀鈉或其組合。

10. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液更包含一輔助添加劑，其包含氮化硼、二氧化矽、氧化鋁、碳化矽或二硫化鉬粉末。

11. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該陽極電流之電流密度為0.5-50 A/dm^2，電壓為60-1000V。

12. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中一陰極電流之電流密度為0.5-50 A/dm^2，電壓為1-600V。

13. 如請求項11之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該陽極電流及該陰極電流係由直流電源供應器、交流電源供應器或脈衝電源供應器所提供。

14. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該閥金屬係選自由鋁、鎂、鈦、鋯及鉭所組成之群組。

15. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該閥金屬包含鋁。

16. 如請求項1之閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其中該電解液之pH值為8-12。

17. 一種閥金屬電漿電解氧化表面處理方法，其特徵在於所用之一電解液至少包含碳酸氫根，且該電解液之 pH 值為 7-14。

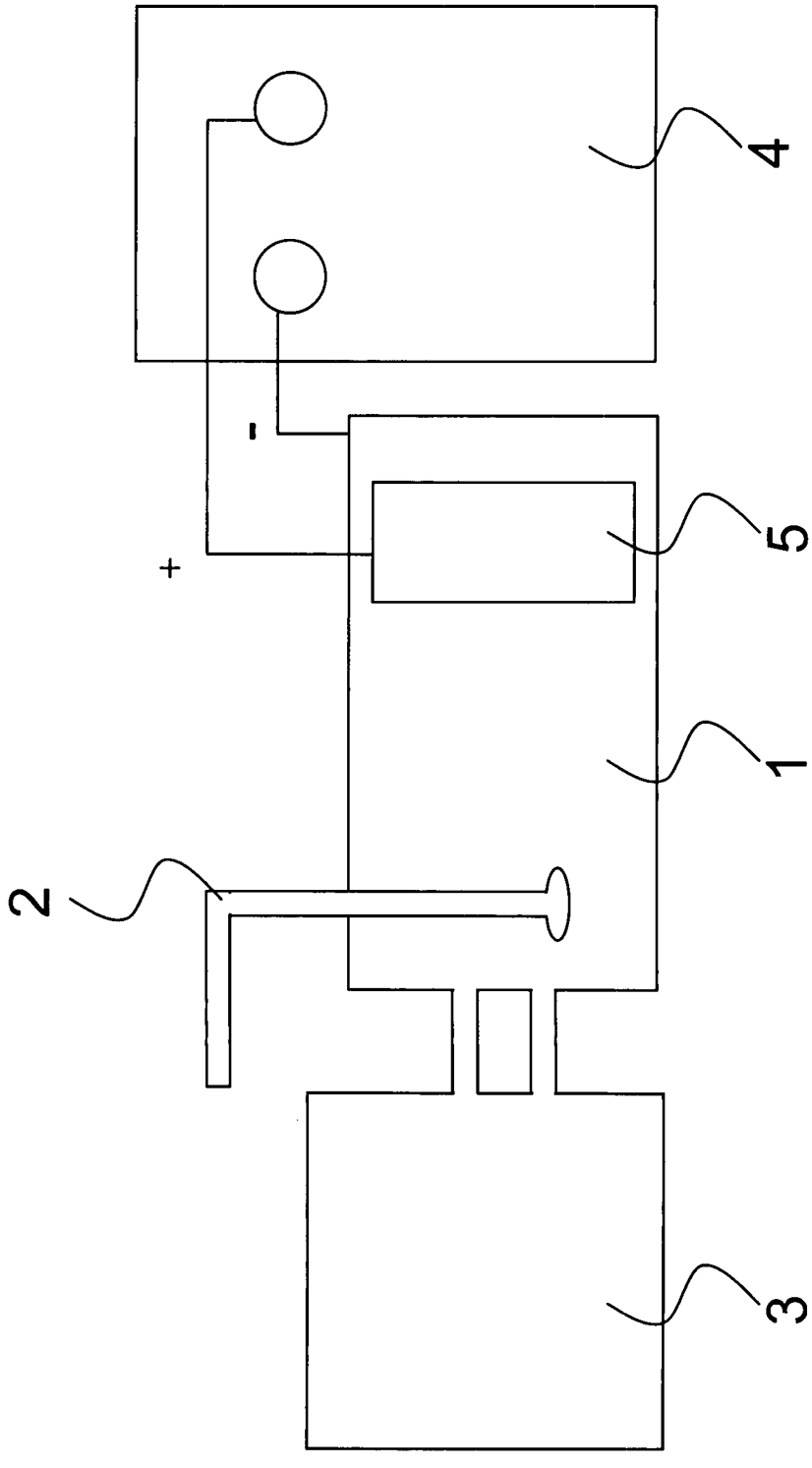


圖1

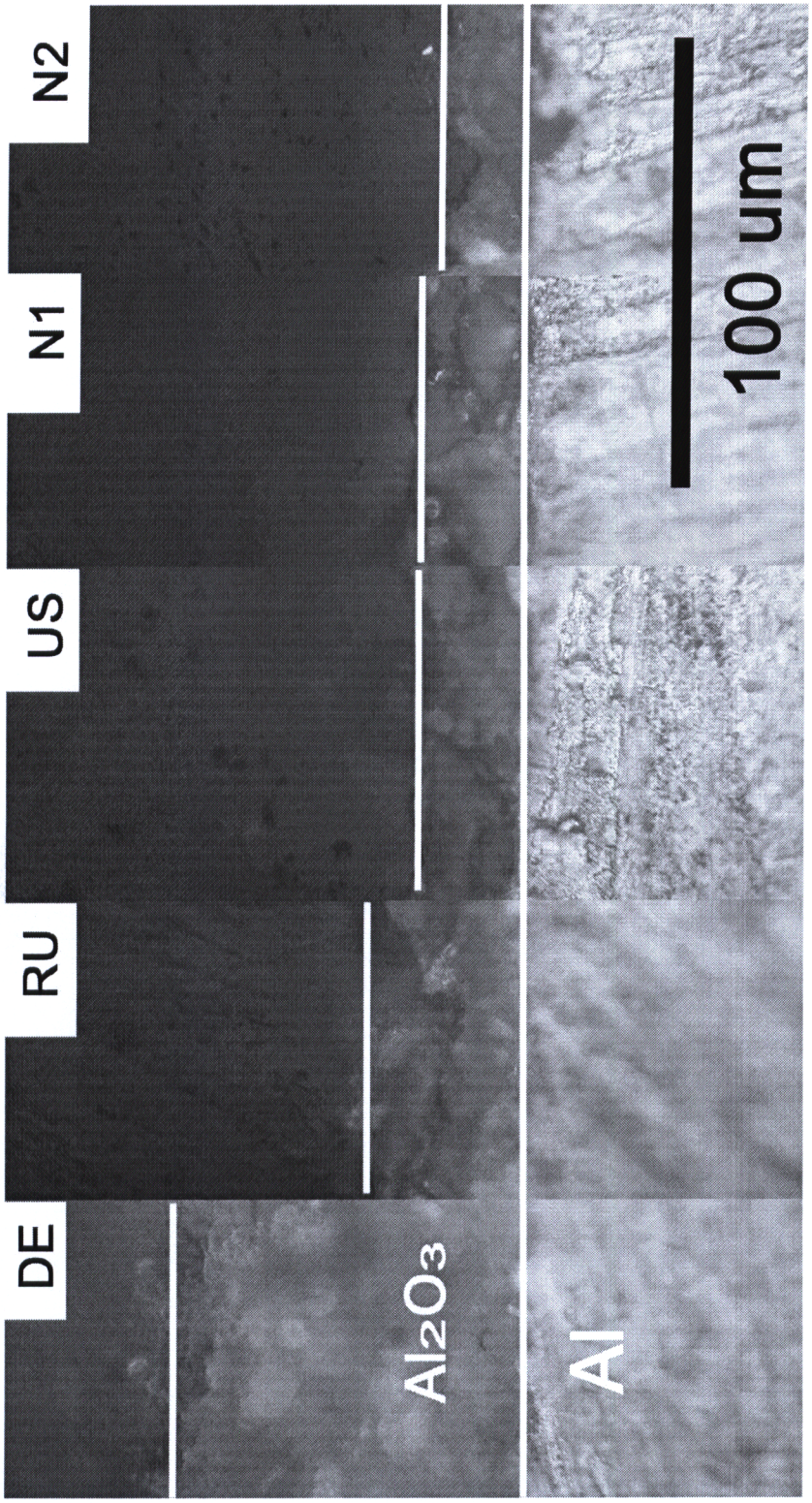


圖2

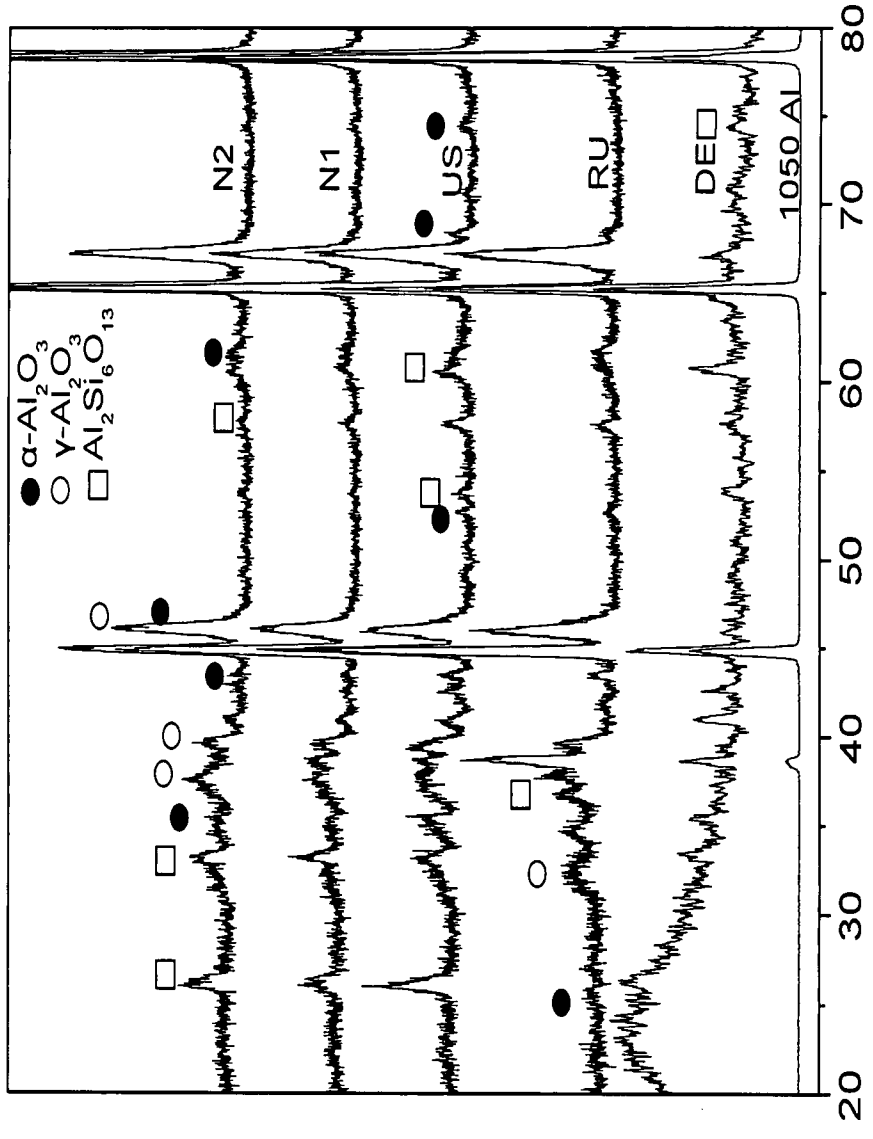

● α-Al2O3
○ γ-Al2O3
□ Al2Si6O13
N2
N1
US
RU
DE□
1050 Al
20
30
40
50
60
70
80
2Θ [degree]
強度 [a.u.]

圖3