



(21)申請案號：106146609

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl. : C25D9/06 (2006.01) C25D5/48 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/01 美國 62/441,346

(71)申請人：德商漢高股份有限及兩合公司(德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)
德國

(72)發明人：朵蘭 尚恩 E DOLAN, SHAWNE. (US)；墨菲 麥可 A 二世 MURPHY,
MICHAEL A., JR. (US)；格丁 詹姆士 P GOLDING, JAMES P. (US)；戴爾
安德魯 M DAHL, ANDREW M. (US)；庫恩 艾瑞克 C KUHN, ERIC C. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：3 共 43 頁

(54)名稱

用於鎂的深色電子陶瓷塗層

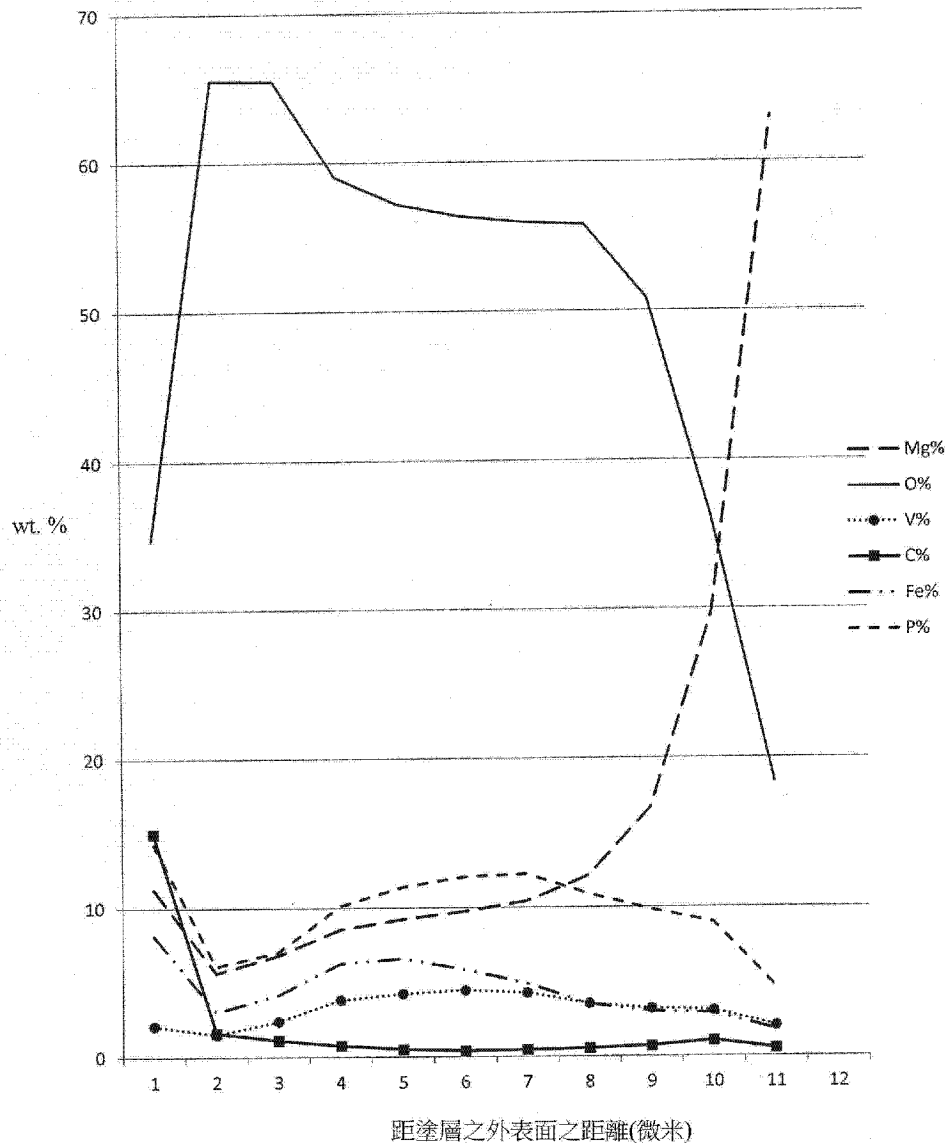
DARK COLORED ELECTROCERAMIC COATINGS FOR MAGNESIUM

(57)摘要

本發明係關於具有含鎂金屬表面之物品，該等金屬表面具有直接化學結合至該等鎂金屬表面之黑色、棕色或青銅色電子陶瓷塗層，該塗層具有外部深色層及下層界面層。亦提供具有複合塗層之物品，該複合塗層包含該電子陶瓷塗層之第一分區，及包含不同於該電子陶瓷塗層之有機及/或無機組分之第二分區。本發明進一步係關於製造及使用該等物品之方法。

This invention relates to articles having magnesium-containing metal surfaces with a black, brown or bronze electroceramic coating, chemically bonded directly to the magnesium metal surfaces, the coating having an outer darkly colored layer and an underlying interfacial layer. Articles having a composite coating comprising first sectors of the electroceramic coating and second sectors comprising organic and/or inorganic components different from the electroceramic coating are also provided. The invention further relates to processes of making and using the articles.

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於鎂的深色電子陶瓷塗層

【英文發明名稱】

DARK COLORED ELECTROCERAMIC COATINGS FOR
MAGNESIUM

【技術領域】

本發明係關於具有鎂之金屬表面的物品，其已具備化學結合至該等金屬表面之深色電子陶瓷塗層，宜黑色、棕色或青銅色電子陶瓷塗層。如本文所使用，「深色」意謂黑色、棕色、青銅色或灰色。物品具有複合塗層，該塗層包含電子陶瓷塗層之第一分區，且亦提供包含不同於該電子陶瓷塗層之有機及/或無機組分的第二分區。本發明進一步係關於製造及使用該物品之方法。

【先前技術】

相對於二價鐵金屬，鎂及合金之輕重量及強度(密度約 1.74 gm/cm^3)使得自其塑造之產品高度理想地用於製造零件，例如電子裝置，包括手持型電子裝置；機動車；飛機及其中低密度為有益的其他產品。

鎂或鎂合金之最顯著缺點中之一者為對腐蝕之易感性，腐蝕通常在氧、水分及其他環境因子(諸如人類指紋成分)之存在下在Mg上產生。已在鎂或鎂合金表面上使用多種塗層產品以使其具有所期望的深色且嘗試改進耐腐蝕性，但無一滿足對於耐腐蝕性及深色兩者之需要。

一種用以改進金屬表面之耐腐蝕性的方法為陽極化，其中金屬(M)表面經電氧化以形成來自金屬表面分子的金屬氧化物(MO_x)層，參見例如美

國專利第4,978,432號及美國專利第5,264,113號。鎂或鎂合金之陽極化提供一些保護抵抗腐蝕，但美國專利第5,683,522號指示，習知陽極化常常未能在複雜工件之整個表面上形成保護層，且在尖銳拐角處可能含有裂痕，一些下至金屬表面。此覆蓋度之缺失不利地影響腐蝕，且亦未能提供均勻著色表面。

電漿電解氧化(PEO)，亦稱為微弧氧化(MAO)、火花陽極氧化及微電漿氧化(在本文中共同地稱為「PEO」)，為一種方法，其中使用施加至浸沒在電解槽中之金屬部件的高電壓交流電將特定金屬(例如鋁及鎂)之表面轉化成氧化物塗層。PEO之特徵在於因微弧放電所致之強火花，其分解最初沈積之氧化層。放電在增長之塗層之表面上留下「凹坑」，其在1分鐘之後的平均直徑為超過一微米且在30分鐘之後超過兩微米。表面粗糙度亦隨著PEO塗層厚度之增加而增加，其通常係不期望的。

鎂或鎂合金之PEO處理產生結晶氧化物(60-80 vol.%)塗層，該塗層具有少量矽酸鹽及/或磷酸鹽，視PEO浴之成分而定。PEO方法具有缺點，包括在結晶及非晶凹坑區域之間的塗層結構中缺乏均勻性，且較厚及較薄之塗層區域可不利地影響顏色均勻性，使其不適合用於展示表面。此外，PEO產生孔隙率超過15%之脆性子層，該子層藉由額外拋光步驟移除。拋光具有以下缺點：額外處理且常常人工勞動，以及失去物品之尺寸完整性，及均勻拋光複雜物品或具有不均勻塗層的彼等物品歸因於PEO之行程能力限制而具有挑戰。更重要地，藉由將含有顏色之塗層移除可能不利地影響塗層之著色特徵(例如造成不均勻)。

經鎂塗佈之展示表面(例如用於電子裝置之外殼)之缺點為該表面對玷污、腐蝕及(尤其對深色表面而言)指紋留痕之易感性，其經由減少玷污、

腐蝕及指紋留痕之努力(通常藉由較多層塗層)增加製造成本。

期望提供用於均勻地塗佈具有深色塗層之Mg合金之方法，且經塗佈之Mg合金物品具有提供改進之耐腐蝕性的深色塗層。

【發明內容】

本文所述之發明減少了上文所述之缺點中之至少一些。

本發明之目標為提供具有至少一個鎂或鎂合金之金屬表面之物品，該金屬表面具有無機類、宜電解沈積之塗層，該塗層直接化學結合該至少一個金屬表面且對人類肉眼展現黑色、棕色、青銅色或灰色外觀。

無機類塗層可具有沈積於其上之額外層，可形成複合塗層，該複合塗層包含無機類塗層及在整個無機類塗層中分佈或與無機類塗層的至少一部分接觸之第二組分；且/或在鎂或鎂合金表面上之塗層可包含無機類塗層與第二組分之反應產物。

本發明之目標亦為提供沈積改進鎂或鎂合金金屬基板之耐腐蝕性之深色塗層的方法，該方法包含：

A) 提供鹼性電解液，其可為溶液或分散液，包含水、有機胺、磷源及一或多種選自由以下各者組成之群的額外組分：水溶性過渡金屬氧化物、水溶性過渡金屬鹽及其混合物；且陰極與該鹼性電解液接觸；

B) 將具有至少一個裸金屬鎂或鎂合金表面之物品與電解液接觸且與其電連接，使得表面充當陽極；

C) 在陽極與陰極之間經由電解質溶液傳遞電流，持續一定時間以有效地產生直接化學結合至裸金屬表面之無機類塗層之第一層，第一層對於人類肉眼呈現黑色、棕色、青銅色或灰色；

D) 將具有無機類塗層之第一層之物品自電解液移除且視情況將其

乾燥；

E) 視情況藉由以下來後處理至少無機類塗層之第一層：

1) 使無機類塗層之第一層與不同於無機類塗層之後處理組合物接觸，後處理組合物視情況可與無機類塗層反應；及/或

2) 若其存在，在步驟1)之後將聚合物組合物塗覆至無機類塗層之第一層，由此形成包含有機聚合物鏈及/或無機聚合物聚合物之層厚度為0.1微米至15微米的第二層；且

F) 視情況在後處理步驟之後塗覆額外保護性層，例如快乾漆、油漆。

本發明之目標為提供一種方法，其中後處理步驟E)作為以下步驟存在：使無機類塗層之第一層與不同於無機類塗層之第二組分接觸；使第二組分在整個第一層的至少一部分(尤其孔)中分佈；及使不同於無機類塗層之第二層沈積且附著至無機類塗層之至少外表面。

本發明之目標為提供一種方法，其中步驟E) i)存在且包含以下之步驟：將至少一種含Ti、Zr、Hf或其組合之組合物作為第二組分引入無機類塗層之第二子層，使至少外表面及期望地至少一些內表面與第二子層接觸，其中第二組分形成薄無機類塗層，其與無機類塗層之外表面接觸且內襯無機類塗層中之至少一部分孔。本發明之目標為提供一種方法，其中步驟E) 1)包含使組合物與無機類塗層之元素反應從而形成第二組分之一部分，其不同於無機類塗層及組合物。

本發明之目標為提供一種方法，其中步驟E) ii)存在且包含使無機類塗層之第一層與聚合物組合物接觸，由此形成包含有機聚合物鏈及/或無機聚合物鏈之第二層；且視情況在後處理步驟之後塗覆油漆層。

本發明之另一目標為提供在步驟B)之前無任何步驟存在之方法，該步驟B)使含有元素矽(例如矽酸鹽)及/或氟(例如金屬氟化物、非金屬氟化物、氟金屬化物)之材料沈積在金屬表面上。在一些實施例中，除來自金屬基板及電解液原材料的痕量之外，Si反或F皆不存在於電解液或塗層中。

本發明之目標為提供一種方法，其包含控制電解液之溫度及濃度及步驟C)中電流之時間及波形,使得無機類塗層之厚度為1-50微米、較佳地1-20微米，且包含碳、氧、磷、一或多種過渡金屬及鎂。本發明之另一目標為提供一種方法，其中利用小於每平方公尺10 kWh形成步驟C)中之第一層，以經塗佈之總金屬表面平方公尺量測。

本發明之目標為提供一種方法，其進一步包含在將含鎂物品與鹼性電解液接觸之前進行至少一種選自以下各者之步驟：清潔、蝕刻、脫氧、去污及其組合，使得在產生第一層之前，自裸金屬鎂或鎂合金表面移除0.05至50 g/m²金屬。

本發明之目標為提供一種方法，其進一步包含以下之步驟：在將至少一個金屬鎂或鎂合金金屬表面與鹼性電解液接觸之前遮蓋含鎂物品之一部分。

本發明之目標為提供一種方法，其中在步驟C)之後,移除不超過10 mg/m²無機類塗層。

本發明之目標為提供一種方法，其中該電流為平均電壓在50至700伏範圍內的脈衝直流電流。

本發明之目標為提供在電漿電解沈積浴中適用作電解液之物質的組合物。電解液可為鹼性電解液，其可為溶液或分散液，其包含；宜基本上

由以下各者組成；或視情況由以下各者組成：水、有機胺、磷源及至少一種過渡金屬之至少一種水溶性來源，例如一或多種選自以下各者之額外組分：水溶性過渡金屬氧化物、水溶性過渡金屬鹽及其混合物。在一個實施例中，有機胺為單乙醇胺且至少一種過渡金屬元素包含鐵、鈮及鎢中之一或多種。在一個實施例中，鹼性電解液含有小於100 ppm矽或鋁且基本上不含氟及三級胺。在一個實施例中，有機胺為無環胺存在之一級單胺，且至少一種過渡金屬元素由鐵或鈮或鎢組成。在一個實施例中，有機胺為單乙醇胺，磷源為磷酸且至少一種過渡金屬元素包含鐵及鈮，且鹼性電解液之pH為至少10.2。在一個實施例中，有機胺為單乙醇胺，磷源為磷酸且至少一種過渡金屬元素包含鎢。在一個實施例中，鹼性電解液不含鈮，有機胺為單乙醇胺，磷源為磷酸且至少一種過渡金屬元素包含鐵及視情況除鈮之外的第二過渡金屬元素。在一個實施例中，有機胺為無環胺存在之一級單胺，且至少一種過渡金屬元素之至少一種水溶性或可分散性來源包含檸檬酸鐵。

組合物可作為儲存穩定之雙封裝系統提供，其中部分A含有水；磷源，例如磷酸、亞磷酸、焦磷酸、磷酸酯；一或多種過渡金屬之水溶性鹽，例如鐵、鈮、鎢及類似者；其中磷比過渡金屬之總量的質量比為4:1至1:1；且部分B含有有機胺、較佳地單乙醇胺，部分A及部分B以使得部分A比部分B之質量比在1:1至2:1範圍內的量提供。

本發明之目標為提供一種物品，其包含根據本文所揭示之方法所塗佈之至少一個鎂或鎂合金金屬表面。

本發明之目標為提供一種物品，其包含用深色無機類塗層之第一層塗佈之至少一個金屬鎂或鎂合金表面，該塗層直接化學結合至該至少一個

金屬鎂或鎂合金表面，其中無機類塗層具有雙層結構，包含：在第一界面處直接結合至金屬鎂或鎂合金表面之第一子層，該第一子層包含Mg、O、C、P及至少一種過渡金屬元素；在第二界面處整體地連接至第一子層之第二子層，該第二子層包含處於無機類塗層外部邊界之外表面、及視情況由第二子層中在無機類塗層外部邊界之內且與外部邊界連通之孔所界定的內表面，該第二子層包含Mg、O、C、P及至少一種過渡金屬元素；其中第二子層中C之重量百分比大於第一子層之C之重量百分比。在一個實施例中，第二子層中C之重量百分比展現自第二界面至無機類塗層之外表面的增加之濃度梯度。

本發明之目標為提供一種物品，其具有至少一種金屬鎂或鎂合金表面，且複合塗層沈積於其上，該複合塗層包含：藉由無機類塗層之第一層直接化學鍵結至該至少一種金屬鎂或鎂合金表面所形成之基質，該基質具有孔及由該等孔界定之內表面，該等孔中之至少一些與第一層之外表面連通且在其中形成開口；及不同於無機類塗層之第二組分，將該第二組分塗覆至包含孔之基質的至少一部分，該第二組分與內表面及外表面中之至少一些接觸。在一個實施例中，物品進一步包含不同於無機類塗層之第二層且附著至無機類塗層之至少外表面。

本發明之目標為提供一種物品，其具有至少鎂或鎂合金表面，該表面具有與其化學結合之電子陶瓷塗層，且經或不經介入後處理，電子陶瓷塗層具有附著至其上之經噴塗沈積之抗指紋塗層。抗指紋塗層包含未聚結噴塗滴，其形成一系列扁平固化之小球體，形成固化屈光表面。

在本發明之一個實施例中，提供具有無機類塗層之物品，該塗層包含在第一界面處直接結合至裸(意謂不具有塗覆至其上之塗層的純淨表面)

金屬鎂或鎂合金表面之第一子層,第一子層包含Mg、O、C、P及至少一種過渡金屬；在第二界面處及整體地連接至第一子層之第二子層,第二子層包含處於無機類塗層之外部邊界之外表面,及由第二子層中在無機類塗層外部邊界之內且與外部邊界連通之孔所界定的內表面,第二子層包含Mg、O、C、P及至少一種過渡金屬,且第二子層具有組合物,使得O展現濃度梯度,其中在第二界面處O最多且在接近於外表面降低至約30 -50 wt.%；且其中Mg、P及C在第二子層中各自展現濃度梯度,使得各元素在第二子層中之濃度鄰近外表面最大且接近於第二界面降低至其在第二子層中之最低濃度。

出於本發明之目的,術語「無機類塗層」意謂電子陶瓷塗層包含大量無機化合物及/或無機玻璃,且無機類塗層可額外包括一些來源自原材料、原位產生或類似來源之有機材料。有機材料應理解為描述由至少一個碳原子與一或多個與其結合之氫構成的分子,碳原子可形成鏈或環狀結構且可視情況包括附接之額外原子及官能基(例如氧、矽、磷及氮)。通常,無機類塗層可含有小於50、40、30、20、10、8、6、4、2、1 wt.%,單位更佳地為以千分之一、最佳百萬分之一之量的有機材料。術語「油漆」包括可由以下更特定術語指定之所有類似材料:諸如快乾漆、搪瓷、清漆、蟲膠、面塗層及類似者;且除非以其他方式明確陳述或由上下文必然地暗示的。單一術語「金屬」或「金屬的」應由熟習此項技術者理解為意謂由金屬元素(例如鎂)之原子製成之材料,無論其為物品或表面,金屬元素以至少(其中以偏好增加之順序給出)55、65、75、85或95原子%之量存在,單一術語「鎂」包括純鎂及其含有至少(其中以偏好增加之順序給出)鎂原子之55、65、75、85或95原子%之彼等合金。

除在操作實例中或以其他方式指示的情況以外，表達成分數量、反應條件或定義本文中所使用之成分參數的所有數字應理解為在所有情況下由術語「約」修飾。貫穿本說明書，除非明確地相反陳述：%、「份數」及比值係以重量或質量計；描述材料之群組或類別對用於與本發明有關之給定目的為適合或較佳的意指群組或類別之成員中之任何兩者或更多者之混合物同樣為適合或較佳的；在化學術語中組分之描述係指在添加至本說明書中所指定的任何組合時之組分，或在組合物內由一或多種新添加之組分與當添加其他組分時已存在於組合物中之一或多種組分之間的一或多個化學反應原位產生時之組分；指定組分呈離子形式另外意指存在足夠的相對離子以對於整體組合物及對於添加至組合物之任何物質產生電中性；在可能的程度上，任何相對離子由此隱含地指定較佳選自明確指定呈離子形式之其他組分；否則，除了避免不利地作用於本發明目標之相對離子之外，此類相對離子可自由選擇；分子量(Mw)為重量平均分子量；字組「莫耳」意謂「公克莫耳」，且字組自身及其所有語法變型可用於由存在於其中之原子之所有類型及數值界定的任何化學物質，無論物種為離子、中性、不穩定、假設或實際上具有明確界定之分子的穩定中性物質；且術語「儲存穩定」應理解為包括在至少100小時、或較佳至少1000小時的觀測時間段內展示無可目測偵測之相分離趨勢的溶液及分散液，在此期間材料不受機械干擾且材料溫度保持在環境室溫(18至25℃)下。

【圖式簡單說明】

圖1為藉由GDOS所量測，根據本發明之無機類電解沈積塗層以重量百分比為單位之元素組成的圖式，展示本發明塗層之不同化學組成，其隨距鎂合金表面之距離而變化。

圖2為在後處理之前根據實例1經塗佈之AZ-31板之橫截面圖，展示無機類塗層及其子層。

圖3展示比較實例2、3及4之相片。

圖3a展示以pH 5.7處理45秒之AZ-31 Mg合金板的相片，且圖3b展示以pH 6.6處理45秒之AZ-31 Mg合金板之相片，兩種面板在外觀上均為明亮有光澤的金屬，不具有沈積之塗層。圖3c展示以pH 6.1處理10分鐘之AZ-31 Mg合金板之相片，展示蝕刻但無塗層。圖3d展示在pH 9.9下處理10分鐘之AZ-31 Mg合金板之相片，展示蝕刻但無塗層。

【實施方式】

申請人出人意料地發現製造電子陶瓷塗層之方法，該等塗層具有於鎂上之均勻深色表面，宜不需要經塗佈表面之後續平滑化。根據本發明之物品包括具有塗層之含鎂物品，該塗層可為化學結合至物品之一或多個金屬表面的電解沈積塗層，該塗層對於人類肉眼具有深色外觀，例如黑色、棕色、青銅色、灰色及類似者。期望地，塗層展示以下範圍內之 $L^*a^*b^*$ 量測：對於黑色 $L=0$ 至30，且對應於棕色、青銅色或灰色之 $L^*a^*b^*$ 值應由熟習此項技術者理解為如國際照明委員會(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) $L^*a^*b^*$ 色空間(1976)所定義，其中 L^* 指示亮度， a^* 為紅色/綠色座標且 b^* 為黃色/藍色座標。

此類物品適用作例如電動載具、飛機及電子裝置(包括手持型電子裝置)及其中鎂之輕重量及強度為期望的其他產品之部件。物品通常具有至少一個金屬表面，該表面包含鎂或鎂合金且無機類塗層直接化學結合至該金屬表面。在一些實施例中，無機類塗層經後處理及/或塗漆。

物品的至少一部分具有含有不低於50重量%、更佳不低於70重量%鎂

或鎂合金的金屬表面。如在說明書及申請專利範圍中所使用，術語「含鎂物品」意謂具有至少一個表面可全部或部分地為金屬鎂或鎂合金之物品。物品之主體可由金屬鎂或鎂合金形成，或可由其他材料形成，該等材料例如除鎂之外的金屬、聚合材料、耐火材料(諸如陶瓷)，其在至少一個表面上具有鎂或鎂合金之層。其他材料可為不同於鎂之其他金屬、非金屬材料或其組合，諸如複合材料或集合體。物品可包含至少一個金屬鎂或鎂合金之表面，該表面包含(以偏好增加之順序)至少約51、60、65、70、75、80、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98或99 wt.%鎂。

經塗佈之金屬表面具有不同於未塗佈金屬表面之外觀。期望地，經塗佈之金屬表面可具有黑色、棕色、青銅色或灰色外觀，且通常比裸金屬表面及經 MO_x 塗佈之表面暗，其中 M 為鎂或鎂合金元素。塗層可具有均勻厚度或可選擇性地沈積(例如使用密封室限制電解液僅與所選擇的表面接觸、遮蓋及類似者)，使得在所選擇之金屬表面區域中塗層厚度較高。

包含無機類塗層之第一層化學結合至物品之至少一個金屬表面。無機類塗層可包括一些有機材料，但含有與有機分子相比質量較高之無機材料。無機材料可充當任何有機成分可分佈於其中之基質。在一些實施例中，可不存在有機分子。在一些實施例中，碳存在於塗層中且未偵測到有機分子。

期望地，無機類塗層可藉由如本文所述之電解沈積方法來塗覆。在一個實施例中，無機類塗層含有碳、氧、磷、一或多種過渡金屬及鎂。在一個實施例中，無機類塗層含有氧、除鎂或鎂合金中之至少一者以外至少一種來自金屬基板之合金元素及至少一種來自浴之元素。在另一實施例

中，無機類塗層包含碳、氧、磷兩種或超過兩種過渡金屬及鎂。前述可基於輝光放電光發射光譜法(GDOES)評估，其為如此項技術中已知用於對金屬及非金屬固體材料定性及定量分析之光譜方法。

在一些實施例中，即使不存在添加至電解液之有機或其他含碳組分，無機類塗層可包含碳。碳及合金元素兩者(若存在)可分散於陶瓷層中。即使在無機類塗層中包含碳及合金元素之情況下，可產生提供均勻油漆塗層及黏接以及耐腐蝕性之均勻厚度，與含鎂基板之裸面相比較其經改進。本發明之此特徵有益於降低廢品率，其中即使在無機類塗層中碳及合金元素存在下基板及沈積於其上之無機類塗層獲得良好塗層質量。出人意料地發現在碳之存在下腐蝕性能大體上保持相同，碳常常視為指示金屬基板之不良清潔的污染物。在一個實施例中，無機類塗層包含C、O、P、Al、Mg及至少一種過渡金屬。

如圖1及圖2中所示，無機類塗層可具有雙層形態。圖1為使用輝光放電光發射光譜法(GDOES)對根據本發明之無機類塗層取得的元素深度分佈之圖式。在距金屬表面特定距離處按重量百分比展示各種元素之量。圖1展示第一子層及第二子層在形態及元素成分中不同。

圖2展示在應用後處理之前根據實例1經塗佈之鎂合金板的橫截面。儘管在單一處理步驟中經沈積，無機類塗層100具有雙層結構：第一子層120直接結合至鎂物品200且具有與金屬表面之界面110 (第一界面110)；及第二子層140，其與第一子層直接接觸、且藉由處於其之間的第一子層與金屬表面間隔開。第二子層在與第一子層之界面130 (第二界面)處與第一子層直接結合。無機類塗層之第二子層包含孔160，且具有內表面170及外表面150。內表面170由在第二子層中且處於在無機類塗層外部邊界

之內的孔160界定，其包含第二子層之外表面150。

第二子層之外表面處於無機類塗層與外部環境或塗覆至外部邊界的第二層之間的邊界，且不與含鎂物品之金屬表面直接接觸。第一子層可具有極少或沒有孔且具有比第二子層更緻密之組合物。任何存在於第一子層中之孔宜在物品之金屬表面與無機類塗層之外表面之間不為連續的，且視情況小於第二子層之孔。第二子層之一些孔為與外表面連通之開孔。在一些實施例中，第二子層可包含開孔及閉孔結構。孔徑可在約0.1微米至5微米範圍內且可占沈積塗層之體積的高達50%或超過50%。電解塗覆之無機類塗層之表面積可為未經塗佈之基板表面的約75-150X。

無機類塗層之至少一部分具有非晶結構。無機類塗層之物理形態可包含鎂與一或多種元素之非結晶化合物。在一個實施例中，無機類塗層藉由X射線結晶學(XRD)展示非晶結構。期望地，無機類塗層可為包含非化學計量之鎂化合物的硬(硬度5-6 Moh)非晶塗層。可存在如本文所揭示之Mg及過渡金屬之具有或不具有氧的非化學計量玻璃。在一個實施例中，無機類塗層為包含Mg、O和Fe之無機組合物，其包括該等元素與彼此之化學計量及非化學計量化合物。在另一實施例中，無機組合物包含含有鎂之結晶及非結晶化合物，其中超過50原子%之組合物包含非結晶化合物。

無機類電解沈積塗層之塗層厚度可在0.1微米至約50微米範圍內，視經塗佈物品之所期望的用途而定宜1-20微米。無機類電解沈積塗層之塗層厚度宜為至少(以偏好之漸增順序) 0.5、1、3、5、7、9、10或11微米厚度，且若僅出於經濟原因不超過(以偏好之漸增順序) 50、30、25、20、15、14、13或12微米厚度。作為裝飾層，塗層可在2-5微米範圍內。在一個實施例中，塗層厚度在3至10微米範圍內。

實例展示與可商購的用於鎂的轉化塗層相比，根據本發明之電解塗覆無機類塗層在未塗漆及塗漆腐蝕測試中表現較好，且在與通常用於汽車工業中之鎂合金(例如鎂澆鑄合金及鍛造合金)上之PEO塗層相比提供改進之耐腐蝕性。與用於鎂的可商購的轉化塗層相比，電解塗覆無機類塗層在未塗漆及塗漆腐蝕測試中表現較好，且在與通常用於汽車工業中之鎂合金(例如鎂澆鑄合金及鍛造合金)上之PEO塗層相比，提供改進之耐腐蝕性。

在一個實施例中，含鎂物品可具有複合塗層，其中無機類塗層可充當基質。此實施例可包括一種塗層，其包含：

- A) 無機類塗層之第一層基質，其直接化學結合至含鎂表面，及
- B) 不同於無機類塗層且在基質之至少一部分中分佈之第二組分。

在另一實施例中，含有鎂上之塗層的物品可包含：

- A) 無機類塗層之第一層，其直接化學結合至含鎂表面，
- B) 不同於無機類塗層且在無機類塗層之至少一部分中分佈之第二組分，例如Ti、Zr或Hf或類似後處理，及

- C) 不同於無機類塗層且附著至無機類塗層之至少外表面的第二層，

在本發明之一個實施例中，第二組分可具有與第二層相同的組成。在本發明之另一個實施例中，第二組分可不同於A)及C)兩者。在一個實施例中，第二組分及/或第二層可與無機類塗層中之元素形成反應產物。在一個實施例中，無機類塗層具有沈積於其上之油漆層，其可包含第二層或可外加於第二層。

出於多種原因，如上文所定義，根據本發明之無機類塗層及用於沈積無機類塗層之水性組合物較佳地可大體上不含許多用於先前技術中類似

目的之組合物的成分。具體言之，對於下文列舉之各較佳地最小化成分獨立地以偏好漸增之順序給出，當根據本發明之水性組合物與根據本發明之方法中的金屬直接接觸時，其含有不超過1.0、0.5、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.001或0.0002%，更佳以公克/公升為單位之該等數值之各以下組分：鉻、氰化物、亞硝酸根離子、有機界面活性劑、甲醛、甲醯胺、尿素、羥胺、氨、三級胺、環胺，例如六亞甲基四胺；矽，例如矽氧烷、有機矽氧烷、矽烷、矽酸鹽；稀土金屬；鹼金屬，例如鈉、鉀；硫，例如硫酸鹽；高錳酸；過氯酸鹽；硼，例如硼砂、硼酸鹽；鋇、氟，例如游離或鍵結氟離子；及/或游離氯離子。亦對於下文列舉之各較佳地最小化成分獨立地以偏好漸增之順序給出，根據本發明所沈積之無機類塗層及無機第二層含有不超過1.0、0.5、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.001或0.0002%，更佳以千分之一(ppm)為單位之該等數值之各以下組分：鉻、氰離子、亞硝酸根離子、有機界面活性劑、甲醛、甲醯胺、尿素、羥胺、氨及六亞甲基四胺；矽，例如矽氧烷、有機矽氧烷、矽烷、矽酸鹽；稀土金屬；鹼金屬，例如鈉、鉀；硫，例如硫酸鹽；高錳酸；過氯酸鹽；硼，例如硼砂、硼酸鹽；鋇、氟，例如游離或鍵結氟離子；及/或游離氯離子。

無機類塗層可藉由多種能夠產生化學結合至含鎂金屬之硬非晶塗層的方法來製造。在一個實施例中，無機類塗層可使用本文所述之根據本發明方法的電解沈積形成。

對於後處理，數種可商購選項可為適合的，包括包含例如Ti、Zr、Hf或其組合之氟金屬化物的轉化塗層複合物。已發現用於形成包含有機聚合物鏈及/或無機聚合物鏈之第二層的適合組合物包括水性組合物作為非

限制性實例，包含(A)一或多種金屬及類金屬元素之溶解氟代酸組分，該等元素選自由以下各者組成之元素之群組：鈦、鋯、鉛、硼、鋁、鍺及錫；及/或(B)以下一或多者之組分(i)金屬及類金屬元素之經溶解或分散之細微粉碎形式，該等元素選自由以下各者組成之元素之群組：鈦、鋯、鉛、硼、鈮、鋰、鋁、鍺及錫，及(ii)此類金屬及類金屬之氧化物、氫氧化物及碳酸鹽；加(C)以下任一者之組分(i)水溶性或可分散聚合物及/或共聚物，較佳地選自由以下組成之群：(i.1)一或多種 $x-(N-R^1-N-R^2)$ -胺基甲基)-4-羥基-苯乙烯之聚合物及共聚物，其中 $x=2、4、5$ 或 6 ， R^1 表示含有1至4個碳原子之烷基，較佳甲基，且 R^2 -表示符合通式 $H(CHOH)_nCH_2-$ 之取代基，其中 n 為1至7、較佳3至5之整數，(i.2)環氧樹脂，尤其雙酚A之二縮水甘油醚之聚合物，視情況可用不可聚合基團在末端封端及/或具有一些水解成羥基之環氧基；(i.3)丙烯酸及甲基丙烯酸及其鹽之聚合物及共聚物；及(i.4)包含矽之聚合物及共聚物，其可為有機及/或無機聚合物。

處理可由以下任一者組成：用組合物之液體膜來塗佈無機類塗層之第一層之表面且隨後使此液體膜在第一層之表面上原位乾燥，或僅使無機類塗層之第一層與組合物接觸足夠的時間，以產生經塗佈物品對腐蝕之抵抗性之改進，且隨後在乾燥之前沖洗。此類接觸可藉由噴塗、浸沒及如此項技術中本身已知之類似者來達成。

視待塗佈之含鎂表面之表面條件而定，方法可包含視情況選用之以下步驟：清潔、蝕刻、脫氧及去污，經或不經用水沖洗之介入步驟。在使用之情況下，可將沖洗水逆流至前述浴中。在使含鎂物品與電解液接觸之前，可進行以下之步驟5)：遮蓋或封閉物品之一部分以限制或防止與電解

液接觸。舉例而言，可將遮蓋施加至不期望塗佈之含鎂部分，或可施加遮蓋以保護可能被電解液破壞之組分或表面，同樣地物品之中空部分(例如管道之內腔)可經封閉或插塞以防止電解液與內部表面接觸。

期望地，在自電解液移除經塗佈物品之步驟與後處理步驟之間，無機類塗層未經物理或化學移除或蝕刻。具體言之，不超過1000、500、100、50、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1或0.5 mg/m²之無機類塗層可自物品移除。較佳地無任何沈積之無機類塗層經移除。

如上文所論述，對於待經歷根據本發明之處理的物品不存在特定限制，其限制條件為待電解塗佈之表面具有足夠的宜處於零氧化態之鎂金屬或其他與鎂組合之輕金屬，以允許塗層產生且非含鎂表面並未不利地受處理影響。遮蓋所選擇之表面以防止與電解液接觸可藉由此項技術中已知之方法實現。電解處理有利地適用於含有一或多種其他元素之鎂基合金，該等元素諸如Al、Zn、Mn、Zr、Si及稀土金屬。

若使用電解沈積，則使待塗佈之含鎂表面與如本文所述之鹼性電解液接觸。電解液之pH可為10或超過10，宜高於10、10.1、10.2、10.3、10.4、10.5、10.6、10.7、10.8、10.9、11、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5、11.6、11.7、11.8、11.9、12、12.1、12.2、12.3、12.4、12.5、12.6、12.7、12.8、12.9或13。在進行電解沈積中，採用可保持在約5°C與約90°C、宜約20至約45°C之間的溫度下之電解液。

電解液為鹼性溶液或分散液，其包含；宜基本上由以下各者組成；或視情況可由以下各者組成：水、有機胺、磷源及至少一種過渡金屬之至少一種水溶性來源，例如一或多種選自以下各者之額外組分：水溶性過渡金屬氧化物、水溶性過渡金屬鹽及其混合物。

有機胺為可溶於或可分散於電解液中。有機胺可為一級胺，宜為單胺，諸如作為非限制性實例之單乙醇胺。所存在之有機胺宜不含環胺或三級胺。一級單胺係較佳的；可存在二級胺或二胺，其限制條件為其不會干擾塗層之沈積或耐腐蝕性。有機胺之來源通常按以下量(以偏好之漸增順序)存在：約50、60、70、80、90、100、105、110、115、120、125、130或140 g/l，且至多(以偏好之漸增順序)約500、400、350、300、275、250、225、200、190、180、170、160、150、145、143或141 g/l。

適合之磷源包括水溶性酸及其鹽，宜含氧酸。來源為無機的或有機的。非限制性實例包括磷酸、亞磷酸亞、磷酸、磷酸鹽、焦磷酸、磷酸鹽及其組合。磷源通常按以下量存在(以偏好之漸增順序)：約10、15、17、19、20、21、22、23、24、25、26、28、30、32、34、36、38或40 g/l 且至多(以偏好之漸增順序)約85、80、75、70、65、60、55、50、45、44、43、42或41 g/l，其以 PO_x 計算。

至少一種過渡金屬之水溶性來源包括過渡金屬源，諸如過渡金屬氧化物、金屬氧化物之酸及鹽；未氧化過渡金屬鹽及其混合物。鹽可為無機的或可包括有機相反離子。適合來源之實例包括金屬氧化物，例如釩之氧化物及其氧化物鹽，金屬氧化物之酸及鹽，包括例如鎢酸及偏鎢酸銨；及未氧化過渡金屬鹽，例如檸檬酸鐵、乙酸鐵、乙醯基丙酮酸鐵及類似者；及其組合。如本文中所使用，「水溶性」包括過渡金屬之來源，其可為不溶於 H_2O 或僅略微可溶於 H_2O ，但可溶於如本文所述之鹼性電解液。較佳的過渡金屬包括鐵、鎢、釩及其混合物。適合之鐵源為鐵之水可溶或鹼可溶鹽，諸如作為非限制性實例之硝酸鐵、硫酸鐵、檸檬酸鐵銨、檸檬酸

鐵、硫酸鐵銨、乙酸鐵、乙醯基丙酮酸鐵及類似者。乙酸鐵及檸檬酸鐵為較佳的。過渡金屬源作為溶解於電解液中之離子存在，且在電解液中所使用之量視所選擇之過渡金屬及所期望的顏色而定。對於黑色，各過渡金屬可以高達過渡金屬離子之溶解限度之量存在，其限制條件為存在之量不會干擾塗層之沈積、耐腐蝕性或浴維護。

期望地，鐵離子可按以下量存在(以偏好之漸增順序)：約0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80、0.85、0.90、0.95、1.00、1.1、1.2、1.3、1.4 g/l且至多(以偏好之漸增順序)約5.0、4.0、3.5、3.0、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8、1.7、1.6或1.5 g/l。

期望地，釩可按以下量存在(以偏好之漸增順序)：約0.50、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80、0.85、0.90、0.95、1.00、1.1、1.2、1.3、1.45、1.5、1.55、1.6、1.65、1.7、1.75、1.8或1.85 g/l且至多(以偏好之漸增順序)約10、9、8、7、6、5.5、5.0、4.5、4.25、4.0、3.9、3.8、3.7、3.6、3.5、3.4、3.3、3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.15、2.1、2.05、2.0、1.95、1.9或1.875 g/l。

期望，以鎢酸計算，鎢可按以下量存在(以偏好之漸增順序)：約0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9.00、9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9、10.00、10.1、10.2、10.3、10.45 g/l且至多(以偏好之漸增順序)約20、19、18、17、16、15、14、13、12、12.5、12.4、12.3、12.2、12.1、12.0、11.9、11.8、11.7、11.6、11.5、11.4、11.3、11.2、11.1、11.0、10.9、10.8、10.7、10.6或10.5 g/l。

視情況，電解液可含有至少一種添加劑，諸如配體、螯合劑或能夠

在電解液浴中與過渡金屬形成配位複合物之類似者，例如乙醯基丙酮。

在一個實施例中，有機胺為單乙醇胺且至少一種過渡金屬元素包含鐵、鈳及鎢中之一或多種。在一個實施例中，鹼性電解液含有低於100 ppm矽或鋁且基本上不含氟及三級胺。在一個實施例中，有機胺為無環胺存在之一級單胺，且至少一種過渡金屬元素由鐵或鈳或鎢組成。在一個實施例中，有機胺為單乙醇胺，磷源為磷酸且至少一種過渡金屬元素包含鐵及鈳，且鹼性電解液之pH為至少10.2。在一個實施例中，有機胺為單乙醇胺，磷源為磷酸且至少一種過渡金屬元素包含鎢。在一個實施例中，鹼性電解液不含鈳，有機胺為單乙醇胺，磷源為磷酸且至少一種過渡金屬元素包含鐵及視情況除鈳之外的第二過渡金屬元素。在一個實施例中，有機胺為無環胺存在之一級單胺，且至少一種過渡金屬元素之至少一種水溶性或可分散性來源包含檸檬酸鐵。

組合物可作為儲存穩定之雙封裝系統提供，其中部分A含有水；磷源，例如磷酸、亞磷酸、焦磷酸、磷酸酯；一或多種過渡金屬之水溶性鹽，例如鐵、鈳、鎢及類似者；其中磷比過渡金屬之總量的質量比為4:1至1:1；且部分B含有有機胺、較佳地單乙醇胺，部分A及部分B以使得部分A比部分B之質量比在1:1至2:1範圍內的量提供。

在一個實施例中，提供一種方法，其中鎂或鎂合金表面與水性電解液接觸(宜浸沒在其中)且作為電路中之陽極電解。一種此類方法包含使物品之至少一部分浸沒在電解液中，該電解液較佳地包含於浴、貯槽或其他此類容器內。第二物品為相對於陽極之陰極，亦將其置於電解液中。或者，將電解液置於相對於該物品(陽極)其自身為陰極之容器中。跨越陽極及陰極施加電壓持續足以形成無機類電解塗層之時間。在根據本發明之電

解法中產生塗層所需要之時間可在約30、60、90、120秒範圍內變化，高達約150、180、210、240、300秒。可使用較長沈積時間，但據認為是商業上所不期望的。電解處理時間可變化，以藉由降低達至 V_{max} 之時間使效率最大化且控制塗層重量。

可使用交流電、直流電或組合來施加所期望的電壓，例如直線DC、脈衝DC、AC波形或其組合。在一個實施例中，使用脈衝DC電流。宜可使用以下之時間段：至少0.1、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、或10毫秒且不超過50、45、40、35、30、25、20、或15毫秒，該時間段可保持恆定或可在浸沒期間變化。波形可為矩形，包括正方形；正弦形；三角形；鋸齒形；及其組合，諸如作為非限制性實例之經修改矩形，其具有至少一個不垂直於矩形波之水平部分的垂直段。

峰值電壓電位宜可為(以偏好之漸增順序)高達約800、700、600、500、400伏，且宜可為至少(以偏好之漸增順序)200、250、300、350、375或395伏。較低電壓產生通常顏色較淺之較薄的膜，其對於灰色或獲得褐色可以係可接受的。

平均電壓可為(以偏好之漸增順序)至少300、310、320、330、350或375伏，且獨立地較佳可為低於600、550、500、450、425或400伏。在一個實施例中，平均電壓可在約300-450伏之範圍內。在另一實施例中，平均電壓可經選擇在400-550伏之較高範圍內。

跨越電極施加電壓，直至所期望厚度之塗層形成於物品表面上。通常，較高電壓使得總塗層厚度增加。可在本發明之範疇內使用較高電壓，其限制條件為基板未被破壞且塗層形成未不利地受影響。

在電解塗佈之前，含鎂表面可經歷清潔、蝕刻、脫氧及去污步驟中

之一或多者，經或不經沖洗步驟。清潔可為鹼性清潔且可使用清潔劑來蝕刻表面。適合於此目的之清潔劑為Parco清潔劑305，其為可自Henkel公司購得之鹼性清潔劑。期望地，含鎂表面可藉由以下量來蝕刻(以偏好之漸增順序)：至少1、3、5、7、10或15 g/m²，且出於經濟性，獨立地較佳至少不超過20、25、30、35、40、45或50 g/m²。蝕刻可使用可商購的用於鎂之蝕刻劑及/或脫氧劑來實現。視鎂或鎂合金組合物及清潔度而定，去污步驟亦可包括於處理中。適合之去污劑包括單獨的或與螯合劑及硝酸鹽組合之酸，諸如羧酸，例如羥基乙酸。若使用任何上述步驟，通常將沖洗含鎂表面作為最終步驟以降低先前步驟之化學物質之引入至電解液。

在沈積無機類塗層之後可使用另外處理步驟，諸如用水、鹼性溶液、酸溶液沖洗及此類步驟之組合。在一些實施例中，方法可包括應用至少一種後處理之步驟，其可分散於無機類塗層中、可與其形成反應產物及/或可形成額外層及其組合。額外層可為無機層、有機層或包含無機及有機組分之層。有利地，任何後處理(包括例如本文所述之額外層)係持久地結合至無機類塗層；同時可塗覆其他可移除層，該等層用於在製造期間遮蓋或用於在塗佈之後裝運。

電解沈積於含鎂物品上之無機類塗層之多孔結構為後處理之特定挑戰，由於存在於無機類塗層之內表面上之顯著表面積，該後處理並未封閉孔。藉由BET量測，根據本發明之無機類塗層之表面積通常為初始金屬表面之75至100倍。此類表面積通常不會見於習知轉化塗層。出人意料地發現在根據本發明之方法中，儘管可用於使層陽極化之其他後處理對耐腐蝕性幾乎沒有或沒有積極作用，上文所述之含Ti、Zr及類似者之後處理步驟

為引入用於額外腐蝕保護之第二組分之適合方法。舉例而言，發現用於使鎂陽極化之習知後處理(包括鎳類鹽及鋰鹽)提供不充分的未塗漆耐腐蝕性。相比之下，用含氟金屬化物組合物之無機類塗層之後處理提供耐腐蝕性之改進。可緊接地在無機類塗層沈積之後使用含氟金屬化物之後處理步驟，該塗層可經乾燥。

宜將至少一個後處理組合物引入至無機類塗層之第二子層，與至少外表面及宜與其內表面中之至少一些接觸。第二組分可包含後處理組合物及/或可包含後處理組合物與無機類塗層之元素的反應產物。在一個實施例中，後處理組合物與無機類塗層之元素反應，從而形成第二組分，其不同於無機類塗層至少在於第二組分包含來自後處理之金屬或聚合物。第二組分可形成與無機類塗層之外表面接觸之薄無機類塗層且內襯無機類塗層中之孔之至少一部分。

在一些實施例中，後處理組合物也可接觸無機類塗層之內表面及/或與內表面之元素反應，使得無機類塗層對到達含鎂表面的產生腐蝕的因子更具有抵抗性。第二組分滲透至無機類塗層基質之深度可包括無機類塗層之多孔第二子層之總厚度的高達70%、65%、60%、55%或50%，該總厚度自第二界面至無機類塗層之外表面量測。

在一些實施例中，後處理組合物可與無機類塗層中之元素反應。使無機類塗層與後處理組合物接觸提供改進之耐腐蝕性且不會覆蓋無機類塗層之外表面中之孔。若使用後續油漆步驟，則此為有益的，因為孔提供用於使油漆附著至表面的錨定位點。

可使用之另一種後處理步驟為沈積包含聚合物之額外層，此較佳地可使用熱固性樹脂進行，該熱固性樹脂可能會或可能不會與無機類塗層反

應。如自無機類塗層之外表面至第二層之外表面所量測，聚合第二層之平均厚度可在以下之範圍內：(以偏好漸增之順序)至少約0.1、0.25、0.5、0.75、1、2、3、4或5微米且(以偏好漸增之順序)不超過約14、12、10、8或6微米。相比之下，典型油漆厚度至少為25微米厚。使用如上文所述之薄聚合層或油漆之任一者，通常覆蓋無機類塗層之外表面中之孔，該等孔提供聚合物或油漆之改進的附著且出人意料地得到均勻表面。

期望地，形成第二層之聚合物可包含有機聚合物鏈或無機聚合物鏈。適用於額外層之聚合物之實例包括作為非限制性實例之聚矽氧、環氧樹脂、酚類、丙烯酸、聚胺基甲酸酯、聚酯及聚醯亞胺。在一個實施例中，使用選自環氧樹脂、酚類及聚醯亞胺之有機聚合物。形成額外層之較佳的聚合物包括酚-甲醛類聚合物及由例如酚醛清漆樹脂產生之共聚物，該共聚物之甲醛比酚之莫耳比為低於一，且可溶酚醛樹脂之甲醛比酚之莫耳比為大於一。可如此項技術中已知的，例如根據美國專利第5,891,952號製得此類多酚聚合物。酚醛清漆樹脂宜與交聯劑組合使用以促進固化。在一個實施例中，使用甲醛比酚之莫耳比為約1.5之可溶酚醛樹脂以在無機類塗層上形成聚合物額外層。適用於形成聚合層之酚類樹脂宜具有約1000至約5000公克/莫耳，較佳2000至4000公克/莫耳之分子量。

宜將上述樹脂中之至少一者引入至無機類塗層之第一層，與至少其外表面接觸且交聯，從而在無機類塗層之外表面上形成聚合層。此聚合第二層不同於無機類塗層且附著於無機類塗層。

在一些實施例中，樹脂也可接觸無機類塗層之內表面，且在固化時形成聚合第二組分，其不同於無機類塗層且在無機類塗層之至少一部分中分佈。對已與可溶酚醛樹脂(其之甲醛比酚之莫耳比為1.5)接觸之根據本發

明之無機類塗層分析展示，聚合組分存在於無機類塗層基質中，由此形成複合塗層。聚合第二組分滲透至無機類塗層基質之深度可在以下範圍內：(以偏好之漸增順序)1、2、5、10、15、20或25%且(以偏好之漸增順序)可不超過無機類塗層總厚度之70、65、60、55或50、45、40或35%，該總厚度為自第一界面至無機類塗層之外表面所量測。

在一些實施例中，樹脂可包含可與無機類塗層中之反應的官能基，其可在樹脂與無機類塗層之間形成鍵。舉例而言，未固化酚醛清漆樹脂及可溶酚醛樹脂包含OH官能基，其可與無機類塗層中之金屬反應，由此使聚合物連接至無機類塗層。

根據本發明之經塗佈基板可用於機動車輛；飛機及電子器件，其中無機類塗層與後處理層之組合比油漆或單獨的陽極化可提供更多腐蝕保護，同時組合之陶瓷型硬度賦予外部層額外的韌性，因為與鎂相比尖銳物件更難使較硬基板底塗層變形，與陶瓷比較鎂相對更軟。根據本發明之塗層亦可有益於藉由提供相對均勻之油漆基底保持面塗層光澤及顏色讀數相對恆定。

本發明之方法及經塗佈物品提供於鎂及鎂合金上之更均勻的深色表面，鎂及鎂合金之非限制性實例為AZ-31B、AZ-91B、AZ-91D、AM-60、AM -50、AM-20、AS-41、AS-21、AE-42、LZ-91、WS-82及AM-lite® (專屬Mg-Zn-Al合金)。均勻性有助於任何隨後塗覆之層之附著，該等層提供改進之耐腐蝕性。

實例

對於實例利用可商購的鎂或鎂合金測試面板。AZ-31 Mg合金板為約93-97 wt.%Mg，其餘部分由Al、Zn、Mn及小於0.5 wt.%之其他金屬及類

金屬雜質構成。AZ-91 Mg合金板具有較少鎂，約87-91 wt.%，其中其餘部分由Al、Zn、Mn及小於1.2 wt.%之其他金屬及類金屬雜質構成。

清潔步驟：

將所有AZ-31板在5% BONDERITE® C-AK 305 (可自Henkel Corp. 購得之鹼性清潔劑)中在60℃下清潔3分鐘；用去離子水(Deionized water) 沖洗；在3%BONDERITE® C-IC HX-357中在20-22℃下脫氧90秒，其為約30 g/m²之蝕刻速率。

所有AZ-91板用Turco® 6849鹼性清潔劑清潔一分鐘；用去離子水沖洗；用可商購的磷酸鹽類脫氧劑在20-22℃下脫氧60秒；用1公克每公升檸檬酸之25,000 KHz超音波浴去污。

塗層條件

除非另外陳述，否則用於實例之電解塗佈方法之條件：使浴溫度保持在20-25℃之間，將板浸沒在電解液中作為陽極且鋼為陰極。在塗佈且自電解液移除之後，用去離子水沖洗經塗佈之板。使經塗佈之板乾燥且不在高於100℃下經烘烤、窯燒、煅燒或以其他方式熱處理。

實例1：於鎂上之黑色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在電解液浴中，該電解液浴含有：

表1

電解液組分	(g)
去離子水	858.0
75%磷酸	26.0
乙酸鐵(II)	7.0 g
乙醯基丙酮	5.0 g
單乙醇胺	100.0
偏釩酸鉍	4.0

電解液pH量測為處於10.55。在350伏之峰值電壓下，利用開啟25毫

秒及關閉9毫秒之正方形DC波形將板作為陽極電解塗佈30秒，產生覆蓋邊緣之無機類塗層。將經塗佈之板自電解液浴移除且用去離子水沖洗300秒。

所得塗層對人類肉眼均勻地呈現黑色。顏色用Minolta Cr 300色彩儀錶量測：塗層之L、a、b色值為：各別地29.93、-2.14及+2.33。無機類塗層具有均勻紋理及表面外觀。量測塗層厚度且厚度為10.01微米。塗層在e-塗層油漆下經腐蝕測試且通過了504小時之B-117 ASTM NSS測試。

實例2：於鎂上之黑色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在如下文所述之電解液浴中，且在與實例1相同條件下經塗佈：

表2

電解液組分	(g)
去離子水	855.0
75%磷酸	26.0
檸檬酸鐵(III)	10.0
乙鹽基丙酮	5.0 g
單乙醇胺	100.0
偏釩酸鉍	4.0

所得塗層對人類肉眼均勻地呈現黑色。塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測且L、a、b為：各別地28.18、-2.68、+2.33，無機類塗層具有均勻紋理及表面外觀，且量測之塗層厚度為10.22微米。

實例3：於鎂上之黑色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在如下文所述之電解液浴中，且在與實例1相同條件下經塗佈：

表3

電解液組分	(g)
去離子水	864.0
75%磷酸	26.0
乙酸鐵(II)	5.0
單乙醇胺	100.0
偏鈳酸鉍	5.0

浴之pH量測為處於10.26。所得塗層對人類肉眼均勻地呈現黑色。所得塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測且L、a、b為：各別地28.87、-2.66及+2.70。無機類塗層具有均勻紋理及表面外觀，且厚度為9.29微米。

實例4：於鎂上之黑色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在如下文所述之電解液浴中，且在與實例1相同條件下經塗佈：

表4

電解液組分	(g)
去離子水	864.0
75%磷酸	26.0
乙醯基丙酮酸鐵(III)	5.0
單乙醇胺	100.0
偏鈳酸鉍	5.0

浴之pH量測為處於10.30。所得塗層對人類肉眼均勻地呈現黑色。塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測且L、a、b為：各別地32.59、-1.62及+6.13。無機類塗層具有均勻紋理及表面外觀，且厚度為10.06微米。

實例5：於鎂上之棕色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在如下文所述之電解液浴中，且在與實例1相同條件下經塗佈：

表5

電解液組分	(g)
去離子水	790.0
75%磷酸	50.0
檸檬酸鐵(III)	5.0
單乙醇胺	150.0
偏鈳酸鉍	5.0

浴之pH量測為處於10.33。所得塗層對人類肉眼均勻地呈現棕色。塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測且L、a、b為：各別地42.19、-1.89及+11.90。無機類塗層具有均勻紋理及表面外觀，且厚度為15.76微米。

實例6：於鎂上之黑色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在根據實例3之電解液浴中，且除使用420伏之較高峰值電壓以外在與實例1相同條件下經塗佈。所得塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測且L、a、b為：各別地25.21、-2.75及+1.55。無機類塗層為均勻的且厚度為14.98微米。

實例7：比較實例1

AZ-31 Mg合金板用實例1中所使用之相同清潔來清潔。其後，將板浸沒在電解液浴中且經歷如下文所述之具有偏鈳酸鉍(NH₄VO₃)之高濃度磷酸鹽電解液中之電漿電解氧化(PEO)塗佈。：

表6

電解液組分	(g/L)
KOH	28.06
偏鈳酸鉍	9.36
焦磷酸鉀	165.17

板在與表1中浴B相同的條件(包括pH、導電性、組合物及電輸入)下處理，如在「Effect Of Ammonium Metavanadate On Surface

Characteristics Of An Oxide Layer Formed On Mg Alloy Via Plasma Electrolytic Oxidation」**Surface & Coatings Technology**, 第 236 卷, 2013年12月15日, 第70-74頁中所揭示的。儘管根據上文標識之公開案之實例處理, 在測試板之90%上未觀察到塗層。測試板之未完全裸露及光亮的部分上, 未發現可量測之塗層。

實例8：於鎂上之灰色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在如下文所述之電解液浴中, 且在與實例1相同條件下經塗佈：

表7

電解液組分	(g)
去離子水	790.0
75%磷酸	26.0
錳酸	10.0
單乙醇胺	150.0

所得塗層為均勻灰色。無機類塗層之厚度為10.2微米。所得塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測, 且L = 53.83、a = -3.45及b = +6.72。

實例10：於鎂上之黑色電子陶瓷塗層

將AZ-31 Mg合金板浸沒在如下文所述之電解液浴中, 且在與實例1相同條件下經塗佈：

表10

電解液組分	(g)
去離子水	814.0
75%磷酸	26.0
檸檬酸鐵(III)	5.0
單乙醇胺	150.0
偏鈣酸鉍	5.0

電解液pH量測為處於10.51。所得塗層用Minolta Cr色彩儀錶量測,

且 $L = 28.69$ 、 $a = -2.60$ 、 $b = +2.30$ 。無機類塗層極為均勻且厚度為8.48微米。

此塗層之發射率為0.77 (按照0至1之等級)，使得其可用於散熱片及熱耗散應用，例如在期望輕重量及均勻視覺外觀之電子器件中。

對於此實例進行GDOES深度分佈。GDOES結果展示於圖1中，傾向於展示在最外部0.5微米之電子陶瓷塗層中的化學組成顯著貢獻於賦予塗層所期望的顏色。

實例11：比較實例2、3及4

使用類似於美國專利公開案第2015/0083598號之「例示實施例1」、「例示實施例4」及「例示實施例6」之電解液在鎂板上進行三個比較實例(比較實例2、3及4)。電解液使用去離子水作為溶劑製得，其中所得pH各別地為5.7、9.9及6.6。此等電解液之pH經選擇以跨越『598公開案中所揭示之pH值範圍，以測試『598電解液如何在鎂上進行，其為所主張但未在此公開案中例示。

製程

使用標準商業清潔及脫氧製程來製備AZ31板，其之板及製備與根據本發明之實例相同。將量測為1吋乘2吋(2.54 cm乘5.08 cm)之各板浸沒在電解液其中之一者，且在20安培、350伏下利用開啟25毫秒及關閉9毫秒之正方形DC波形電解45秒。安培及電壓在『598公開案中所揭示之參數內且將時間選擇為與根據本發明之實例類似。

將AZ31板自電解液移除，使其乾燥且經檢測。板展示對鎂之蝕刻，但無塗層。

另外的AZ31板在電解液中進行較長接觸時間且同樣僅製得經蝕刻鎂

板。在如上文所述處理之後的板之相片展示於圖3a及3b中，光亮的銀色外觀明確展示樣品皆未沈積有黑色塗層或任何可見塗層。

調整製程參數，亦即類似於示例性實施例1之pH為6.1的電解液藉由添加另外17公克六亞甲基四胺以與示例性實施例1之電解液相符。類似於「例示實施例1」、「例示實施例4」重新進行浴持續10分鐘，各自使用與根據本發明之實例相同的電壓及波形及其他方面來自『598公開案之上文所述的方法參數。浴皆未產生深色或黑色塗層。在如上文所述於pH 6.1及pH 9.9下處理10分鐘之後板之相片各別地展示於3c及3d圖中；樣品皆不具有沈積於板上之黑色塗層。在板之部分上可見混濁不均勻的白色外觀變色。此等測試傾向於展示『598公開案中所揭示之製程不提供於鎂上的均勻黑色、棕色、青銅色或灰色塗層。

前述本發明根據相關法定標準描述，因此本說明書本質上為例示性而非限制性的。所揭示實施例之變化及修改對熟習此項技術者可為顯而易見且確實在本發明之範疇內。因此，給予本發明之法律保護範疇可僅藉由研究以下申請專利範圍加以確定。

【符號說明】

100	無機類塗層
110	界面/第一界面
120	第一子層
130	界面/第二界面
140	第二子層
150	外表面
160	孔

170	內表面
200	鎂物品



201831736

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

用於鎂的深色電子陶瓷塗層

【英文發明名稱】

**DARK COLORED ELECTROCERAMIC COATINGS FOR
MAGNESIUM**

【中文】

本發明係關於具有含鎂金屬表面之物品，該等金屬表面具有直接化學結合至該等鎂金屬表面之黑色、棕色或青銅色電子陶瓷塗層，該塗層具有外部深色層及下層界面層。亦提供具有複合塗層之物品，該複合塗層包含該電子陶瓷塗層之第一分區，及包含不同於該電子陶瓷塗層之有機及/或無機組分之第二分區。本發明進一步係關於製造及使用該等物品之方法。

【英文】

This invention relates to articles having magnesium-containing metal surfaces with a black, brown or bronze electroceramic coating, chemically bonded directly to the magnesium metal surfaces, the coating having an outer darkly colored layer and an underlying interfacial layer. Articles having a composite coating comprising first sectors of the electroceramic coating and second sectors comprising organic and/or inorganic components different from the electroceramic coating are also provided. The invention further relates to processes of making and using the articles.

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種在鎂或鎂合金金屬表面上沈積深色塗層之方法，該方法包含：

A)提供鹼性電解液及與該鹼性電解液接觸之陰極；該鹼性電解液可為溶液或分散液，其包含水、有機胺、磷源及至少一種過渡金屬元素之至少一種水溶性或水分散性來源；

B)將具有至少一個金屬鎂或鎂合金表面之物品與該電解液接觸放置且與其電連接，使得該表面充當陽極；

C)在該陽極與該陰極之間經由該電解質溶液傳遞電流，持續一定時間以有效地產生直接化學結合至該鎂或鎂合金金屬表面之無機類塗層之第一層，該第一層對於人類肉眼呈現黑色、棕色、青銅色或灰色；

D)將具有塗佈有該無機類塗層之第一層之該至少一個金屬鎂或鎂合金表面的該物品自該鹼性電解液移除，且視情況沖洗及乾燥該物品；

E)視情況藉由以下操作來後處理至少該無機類塗層之該第一層：

1)使該無機類塗層之該第一層與不同於該無機類塗層之後處理組合物接觸，該後處理組合物視情況可與該無機類塗層反應；及/或

2)在若存在之步驟1)之後將聚合物組合物塗覆至該無機類塗層之該第一層，由此形成包含有機聚合物鏈及/或無機聚合物鏈且層厚度為0.1微米至15微米的第二層；且

F)視情況在該後處理步驟之後塗覆油漆層。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該方法係在於步驟B)之前無任何使含矽及/或氟材料沈積於鎂表面上的步驟存在下進行。

【第3項】

如請求項1或2之方法，其中該有機胺為單乙醇胺且該至少一種過渡金屬元素包含鐵、鈳及鎢中之一或多者。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該鹼性電解液含有低於100 ppm 矽或鋁且基本上不含氟及三級胺。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中該有機胺為無環胺存在之一級單胺，且該至少一種過渡金屬元素係由鐵或鈳或鎢組成。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該有機胺為單乙醇胺，該磷源為磷酸，且該至少一種過渡金屬元素包含鐵及鈳且該鹼性電解液之pH為至少10.2。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之方法，其中該有機胺為單乙醇胺，該磷源為磷酸，且該至少一種過渡金屬元素包含鎢。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該鹼性電解液不含鈳，該有機胺為單乙醇胺，該磷源為磷酸，且該至少一種過渡金屬元素包含鐵及視情況除鈳之外的第二過渡金屬元素。

【第9項】

如請求項1至8中任一項之方法，其中該有機胺為無環胺存在之一級單胺，且至少一種過渡金屬元素之該至少一種水溶性或可分散性來源包含

檸檬酸鐵。

【第10項】

如請求項1至9中任一項之方法，其進一步包含在使該含鎂物品與該鹼性電解液接觸放置之前進行至少一個選自以下各者之步驟：清潔、蝕刻、脫氧、去污及其組合，使得在產生該第一層之前，自該裸金屬鎂或鎂合金表面移除0.05至50 g/m²金屬。

【第11項】

如請求項1至10中任一項之方法，其進一步包含在將該至少一種金屬鎂或鎂合金金屬表面與該鹼性電解液接觸放置之前，遮蓋該含鎂物品之一部分之步驟。

【第12項】

如請求項1至11中任一項之方法，其包含控制該鹼性電解液之溫度及濃度且提供步驟E)中電流之經選擇之波形，持續足夠的時間，由此產生厚度為1至40微米之該無機類塗層且使用每平方公尺之該經塗佈金屬表面低於10 kWh來形成步驟E)中之該第一層。

【第13項】

如請求項1至12中任一項之方法，其中在步驟E)之後，移除不超過10 mg/m²之無機類塗層。

【第14項】

如請求項1至13中任一項之方法，其中該電流為平均電壓在50至700伏範圍內的脈衝直流電。

【第15項】

一種物品，其包含至少一個如請求項1至14中任一項經塗佈之鎂或鎂

合金金屬表面。

【第16項】

一種物品，其包含至少一個金屬鎂或鎂合金表面，該表面塗佈有直接化學結合至該至少一個金屬鎂或鎂合金表面的無機類塗層的深色第一層，其中該無機類塗層具有雙層結構，其包含：

a. 在第一界面處直接結合至該金屬鎂或鎂合金表面的第一子層，該第一子層包含Mg、O、C、P及至少一種過渡金屬元素；

b. 在第二界面處整體地連接至該第一子層之第二子層，該第二子層包含處於該無機類塗層之外部邊界的外表面，及視情況由該第二子層中在該無機類塗層外部邊界之內且與其連通之孔所界定的內表面，該第二子層包含Mg、O、C、P及至少一種過渡金屬元素；其中在該第二子層中C之重量百分比大於該第一子層之C之重量百分比。

【第17項】

如請求項16之物品，其中在該第二子層中C之重量百分比展現自該第二界面至該無機類塗層之該外表面漸增的濃度梯度。

【第18項】

一種物品，其具有至少一個金屬鎂或鎂合金表面及沈積於其上之複合塗層，該複合塗層包含：

a. 由直接化學鍵結至該至少一個金屬鎂或鎂合金表面之無機類塗層之第一層所形成的基質，該基質具有孔及由該等孔所界定之內表面，該等孔中之至少一些與該第一層之外表面連通且在其中形成開口；及

b. 不同於該無機類塗層之第二組分，其塗覆至包含該等孔之該基質之至少一部分，該第二組分與該等內表面及外表面中之至少一些接觸。

【第19項】

如請求項15至18中任一項之物品，其進一步包含不同於該無機類塗層且附著至該無機類塗層之至少外表面的第二層。

