



(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 I606143 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：106121870

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl. : C23C22/00 (2006.01)

(71)申請人：國防大學(中華民國) NATIONAL DEFENSE UNIVERSITY (TW)  
桃園市八德區興豐路 1000 號(72)發明人：簡順億 JIAN, SHUN-YI (TW)；張格綸 CHANG, KO-LUN (TW)；葛明德 GER,  
MING-DER (TW)；林招松 LIN, CHAO-SUNG (TW)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW	201229310A	TW	201229314A
TW	201305386A	TW	201527594A
US	4326894	US	4610732
US	5427632	US	5449415
US	6485580B1		

審查人員：郭德豐

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 26 頁

(54)名稱

化成皮膜及其製造方法

CHEMICAL CONVERSION COATING AND METHOD OF FABRICATING THE SAME

(57)摘要

一種化成皮膜，配置於鎂合金基材的表面上。化成皮膜含有錳、鎂、氧及鈦，其中化成皮膜中的錳的含量介於 10 原子%至 20 原子%之間，且化成皮膜中的鈦的含量介於 5 原子%至 10 原子%之間。

A chemical conversion coating is provided. The chemical conversion coating is disposed on a surface of a magnesium alloy substrate. The chemical conversion coating contains manganese, magnesium, oxygen, and cerium, wherein a content of manganese in the chemical conversion coating is between 10 at% to 20 at%, and a content of cerium in the chemical conversion coating is between 5 at% to 10 at%.

指定代表圖：

I606143

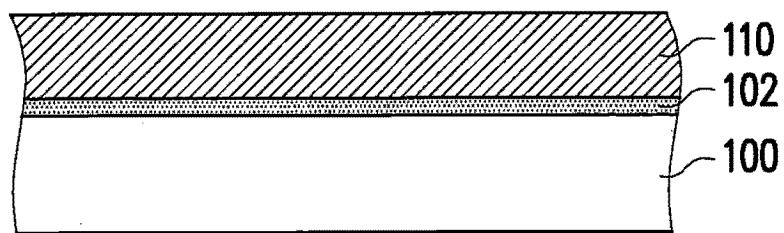
TW I606143 B

符號簡單說明：

100 · · · 鎂合金基材

102 · · · 表面膜

110 · · · 化成皮膜



【圖2】

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

化成皮膜及其製造方法

### 【英文發明名稱】

CHEMICAL CONVERSION COATING AND METHOD OF  
FABRICATING THE SAME

### 【技術領域】

**【0001】** 本發明是有關於一種鎂合金表面處理，且特別是有關於一種化成皮膜及其製造方法。

### 【先前技術】

**【0002】** 鎂合金具有許多優點，例如是重量輕、易於加工、高強度、可防電磁波干擾及回收再利用性。近年來，在例如是 3C 產品的工業設計中，由於對重量輕型化以及質感設計的要求，鎂合金已廣泛地被使用做為例如是筆記型電腦、手機等電子產品的外殼。

**【0003】** 然而，因為鎂合金對於來自外界的腐蝕劑的抗腐蝕能力並不佳，因此使得其在發展和應用上受到相當大的限制。因此，如何提高鎂合金基材的抗腐蝕性是現今技術中的一個重要課題。

### 【發明內容】

**【0004】** 本發明提供一種具有良好抗腐蝕性的化成皮膜及其製造方法。

【0005】本發明一實施例提供一種化成皮膜，其配置於鎂合金基材的表面上。化成皮膜含有錳、鎂、氧及鈰，其中化成皮膜中的錳的含量介於 10 原子%至 20 原子%之間，且化成皮膜中的鈰的含量介於 5 原子%至 10 原子%之間。

【0006】在本發明一實施例中，化成皮膜的厚度介於 600 nm 至 800 nm 之間。

【0007】在本發明一實施例中，化成皮膜中鎂的含量介於 15 原子%至 25 原子%之間。

【0008】在本發明一實施例中，化成皮膜中氧的含量介於 50 原子%至 70 原子%之間。

【0009】在本發明一實施例中，化成皮膜的材料包括  $MnO_2$ 、 $MgO$  及氧化鈰。

【0010】在本發明一實施例中，鎂合金基材的材料包括鎂鋰鋅合金、鎂鋁錳合金或鎂鋁鋅合金。

【0011】本發明另一實施例提供一種化成皮膜的製造方法，其包括以下步驟。提供無機酸化成液，無機酸化成液包括過錳酸鹽、pH 值調整劑及鈰鹽，其中無機酸化成液的 pH 值介於 1 至 2.5 之間。以無機酸化成液對鎂合金基材進行化成處理，以在鎂合金基材的表面上形成化成皮膜，其中無機酸化成液中的過錳酸鹽的濃度介於 0.05 M 至 0.15 M 之間，且無機酸化成液中的鈰鹽的濃度介於 0.005 M 至 0.05 M 之間。

【0012】在本發明一實施例中，過錳酸鹽包括  $KMnO_4$ 。

【0013】在本發明一實施例中，含鈰的硝酸鹽包括  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 。

【0014】在本發明一實施例中，pH 值調整劑包括  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，且所述無機酸化成液中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的濃度範圍介於 0.005 M 至 0.1 M 之間。

【0015】在本發明一實施例中，無機酸化成液的 pH 值介於 1 至 2 之間。

【0016】在本發明一實施例中，化成處理的操作時間介於 10 秒至 90 秒之間。

【0017】在本發明一實施例中，化成處理的操作溫度介於 20 °C 至 40 °C 之間。

【0018】在本發明一實施例中，化成皮膜的厚度介於 600 nm 至 800 nm 之間。

【0019】在本發明一實施例中，鎂合金基材的材料包括鎂鋰鋅合金、鎂鋁錳合金或鎂鋁鋅合金。

【0020】在本發明一實施例中，無機酸化成液更包括穩定劑。

【0021】在本發明一實施例中，無機酸化成液中的穩定劑濃度範圍介於 0.01 M 至 0.05 M 之間。

【0022】在本發明一實施例中，穩定劑包括焦磷酸鉀 ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )。

【0023】基於上述，在本發明一實施例所提出的化成皮膜的製造方法中，由於 pH 值介於 1 至 2.5 之間的無機酸化成液包括過錳酸鹽及鈰鹽，且無機酸化成液中的過錳酸鹽濃度介於 0.05 M 至 0.15 M 之間，無機酸化成液中的鈰鹽濃度介於 0.005 M 至 0.05 M 之間，因此，在對鎂合金基材進行化成處理時，可快速地在鎂合金基材

的表面上形成具良好抗腐蝕性、自我修復能力及符合輕量化需求的化成皮膜。

**【0024】** 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0025】

圖 1 是依照本發明一實施例的化成皮膜的製造方法的流程圖。

圖 2 是依照本發明一實施例的化成皮膜的截面示意圖。

圖 3A 至圖 3C 為鎂合金基材經不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

圖 4A 至圖 4D 為本發明一實施例形成於鎂合金基材表面的化成皮膜經不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

圖 5A 至圖 5D 為形成於鎂合金基材表面之比較例的化成皮膜經不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

圖 6 為本發明一實施例的化成皮膜於穿透式電子顯微鏡(TEM)下之橫截面圖。

圖 7A 至圖 7D 為本發明一實施例的化成皮膜經橫切(cross cut)表面後進行不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

### 【實施方式】

**【0026】** 圖 1 是依照本發明一實施例的化成皮膜的製造方法的流

程圖。圖 2 是依照本發明一實施例的化成皮膜的截面示意圖。

**【0027】** 請同時參照圖 1 及圖 2，化成皮膜 110 的製造方法包括依序進行的前處理步驟 200、化成處理步驟 210 以及後處理步驟 220。

**【0028】** 首先，在前處理步驟 200 中，去除鎂合金基材 100 表面上的髒污及原生氧化物。上述去除鎂合金基材 100 表面上的髒污及原生氧化物的方法例如是使用鹼洗處理、酸洗處理、去離子水清洗處理、研磨處理或其組合。在一些實施例中，鎂合金基材 100 可以是鎂鋰鋅合金、鎂鋁錳合金或鎂鋁鋅合金。舉例來說，鎂鋰鋅合金是具有雙相合金結構的 LZ91，其可以是由 89%的鎂、9%的鋰、1%的 Zn 以及 1%的其他金屬添加物所構成。鎂鋁錳合金可以是具有單相合金結構的 AM30。鎂鋁鋅合金可以是具有單相合金結構的 AZ31。特別一提的是，上述的 LZ91 由於具有良好的加工成型性，因此可廣泛地應用於要求高質感的工業設計的產品中，例如手機機殼。

**【0029】** 在一些實施例中，由於後續進行化成處理步驟 210 中所使用的無機酸化成液的 pH 值介於 1 至 2.5 之間，因此，鎂合金基材 100 表面上的原生氧化物或髒污可以被無機酸化成液清除，故可選擇性地省略上述前處理步驟 200。在另一些實施例中，由於後續進行化成處理步驟 210 中所使用的無機酸化成液的 pH 值介於 1 至 2.5 之間，因此，也可選擇性地省略上述前處理步驟 200 中的酸洗過程，例如鎂合金基材 100 在研磨處理（採用 400~1200 號的砂紙研磨）後，以去離子水清洗沖淨即完成前處理步驟 200。

【0030】接著，在化成處理步驟 210 中，以無機酸化成液對鎂合金基材 100 進行化成處理，以在鎂合金基材 100 的表面上形成化成皮膜 110。化成處理步驟 210 的操作時間介於 10 秒至 90 秒之間。在一些實施例中，化成處理步驟 210 的操作時間介於 40 秒至 60 秒之間。化成處理步驟 210 的操作溫度介於 20°C 至 40°C 之間。在一些實施例中，化成處理步驟 210 的操作溫度為 25°C。值得一提的是，化成皮膜 110 與鎂合金基材 100 之間存在一不可避免的表面膜 102，其為氫氧化鎂 ( $Mg(OH)_2$ ) 含量較多的膜層。若化成皮膜 110 形成於鎂合金基材 100 表面上的速率太慢，則會導致表面膜 102 的厚度太厚，而導致化成皮膜 110 與鎂合金基材 100 之間的附著力降低。

【0031】無機酸化成液包括過錳酸鹽、pH 值調整劑及鈰鹽。在一些實施例中，過錳酸鹽例如是  $KMnO_4$ 。鈰鹽例如是  $Ce(NO_3)_3$ 。在本實施例中，pH 值調整劑例如是濃度介於 0.005 M 至 0.1 M 之間的  $H_2SO_4$ ，然本發明不以此為限。無機酸化成液的 pH 值介於 1 至 2.5 之間。無機酸化成液中的過錳酸鹽的濃度介於 0.05 M 至 0.15 M 之間，且無機酸化成液中選自鈰鹽的濃度介於 0.005 M 至 0.05 M 之間。如此一來，藉由上述無機酸化成液所形成之化成皮膜 110 不僅具有足夠的緻密度以及厚度（例如是介於 600 nm 至 800 nm 之間）來保護鎂合金基材 100 的表面不受到外界的腐蝕劑（例如是各種酸液或空氣）的腐蝕，且可藉由 Guyard 反應（Guyard reaction）的作用來促進整體化學反應速率，以加速化成皮膜 110

形成於鎂合金基材 100 表面上的速率，不僅縮短了化成處理步驟 210 的操作時間（例如從 10 分鐘至 20 分鐘縮短至不到 2 分鐘），且降低了表面膜 102 的厚度，進而提升化成皮膜 110 與鎂合金基材 100 之間的附著力。另外，由於化成皮膜 110 形成於鎂合金基材 100 表面上的速率極快（操作時間例如在 40 秒至 60 秒之間），因此可降低鎂合金基材 100（例如 LZ91 鎂鋰合金）因還原電位低而受到兩相效應之影響，避免化成皮膜 110 的厚度均勻性及披覆完整性不佳的問題。除此之外，化成皮膜 110 因含有鈮，故當其受到外力的破壞而受損時，可自我修復受損處，以避免外界腐蝕劑從破損處腐蝕鎂合金基材 100。更具體地說，當腐蝕因子（腐蝕劑）從其受損處腐蝕裸露的鎂合金基材 100 時，化成皮膜 110 中的 4 價鈮離子 ( $Ce^{4+}$ ) 會還原成鈮氧化物，形成新的鈮化膜，以避免外界腐蝕劑從破損處腐蝕鎂合金基材 100。也就是說，含有鈮的化成皮膜 110 具有自我修復的能力。

【0032】在一些實施例中，還可調整無機酸化成液的 pH 值，使其 pH 值介於 1 至 2 之間，以進一步提升化成皮膜 110 的厚度均勻性及披覆完整性。

【0033】另外，在一些實施例中，為了提升無機酸化成液的穩定性，也可於無機酸化成液中添加穩定劑，以延長無機酸化成液的保存期限。穩定劑例如是焦磷酸鉀 ( $K_4P_2O_7$ )。無機酸化成液中的穩定劑濃度範圍例如是介於 0.01 M 至 0.05 M 之間。在一些實施例中，於無機酸化成液中添加焦磷酸鉀，並以相同操作時間對鎂合

金基材 100 進行化成處理，其形成於鎂合金基材 100 之化成皮膜 110 的厚度為 300 nm 至 500 nm。

【0034】之後，在後處理步驟 220 中，可使用去離子水清洗鎂合金基材表面以及進行乾燥處理。

【0035】請繼續參照圖 1，化成皮膜 110 配置在鎂合金基材 100 表面上，以做為鎂合金基材 100 的保護層。在本實施例中，化成皮膜 110 為單層結構，但本發明不以此為限。在一些實施例中，化成皮膜 110 含有錳、鎂、氧以及鋯，其中化成皮膜 110 中的錳的含量介於 10 原子%至 20 原子%之間。化成皮膜 110 中的鋯的含量介於 5 原子%至 10 原子%之間。化成皮膜 110 中鎂的含量例如是介於 15 原子%至 25 原子%之間。化成皮膜 110 中氧的含量例如是介於 50 原子%至 70 原子%之間。舉例來說，化成皮膜 110 的材料可以是  $MnO_2$ 、 $MgO$  及氧化鋯，且其厚度介於 600 nm 至 800 nm 之間。如此一來，化成皮膜 110 不僅具有足夠的緻密度以及厚度來保護鎂合金基材 100 的表面不受到外界的腐蝕劑（例如是各種酸液或空氣）的腐蝕，亦可具有良好的導電性以及附著性，使其配置於鎂合金基材 100 上符合輕量化的需求。

【0036】以下將藉由各個實驗例和比較例，更進一步地說明本發明的化成皮膜的製造方法及化成皮膜的性質評估。雖然描述了以下實驗例，但是在不逾越本發明範疇之情況下，可適當地改變所用材料、其量及比率、處理細節以及處理流程等等。因此，不應由下文所述之實施例對本發明作出限制性地解釋。

**【0037】 實驗 1**

**【0038】** 實驗例 A1 至實驗例 A5 和比較例 B1 所採用的鎂合金基材、化成處理操作溫度、化成處理的操作時間、無機酸化成液的配方以及無機酸化成液的 pH 值如下所示。

**【0039】** 鎂合金基材：LZ91

**【0040】** 化成處理的操作溫度：25 °C

**【0041】** 化成處理的操作時間：如表 1 所示

**【0042】** 無機酸化成液的配方：如表 1 所示

**【0043】** 無機酸化成液的 pH 值：如表 1 所示

**【0044】** 比較例 B1 的化成液：型號為 DOW 1 的商用六價鉻化成液 ( $K_2Cr_2O_7$ )

<附著性評估>

**【0045】** 根據 ASTM D3359-02 訂定的項目，對表 1 中的各化成皮膜（實驗例 A1 至 A5 和比較例 B1）進行百格試驗。百格驗試後，依照 ASTM D3359-02 的規範評估化成皮膜的附著性等級，並將結果記載於下表 1 中。依照 ASTM D3359-02 的規範，附著性等級區分為為 0B 至 5B，且數字越高代表附著性越好，最高等級為 5B。詳細來說，等級 0B 表示脫落面積大於 65%。等級 1B 表示脫落面積為 35%~65%。等級 2B 表示脫落面積為 15%~35%。等級 3B 表示脫落面積為 5%至 15%。等級 4B 表示脫落面積小於 5%。等級 5B 表示完全沒有脫落。

<抗腐性評估>

【0046】根據 ASTM B117 訂定的項目，使用濃度為 5 重量%的氯化鈉水溶液對對表 1 中的各化成皮膜（實驗例 A1 至 A5 和比較例 B1）進行鹽霧試驗持續 72 小時。鹽霧試驗後，各化成皮膜依照 ASTM D610-08 的規範評估化成皮膜的抗腐蝕性等級，其實驗結果記載於下表 1 中。依照 ASTM D610-08 的規範，抗腐蝕性等級區分為 0 至 10，且數字越高代表抗腐蝕性越好。

【0047】表 1

編號	無機酸化成液的組成	鎂合金基材	pH 值	操作時間	操作溫度	厚度 (nm)	附著性等級	鹽霧時間	抗腐蝕性等級
實驗例	A1 1. KMnO <sub>4</sub> : 0.05 M 2. Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 0.005 M 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) : 0.75 mL/L	LZ91	1.43	30 秒	25 °C	700	5B	72 小時	3
	A2 1. KMnO <sub>4</sub> : 0.075 M 2. Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 0.01 M 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) : 0.25 mL/L		1.25	45 秒		700	5B		4
	A3 1. KMnO <sub>4</sub> : 0.15 M 2. Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 0.03 M 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) : 0.5 mL/L		1.02	30 秒		600	5B		4
	A4 1. KMnO <sub>4</sub> : 0.01 M 2. Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 0.02 M 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) : 0.5 mL/L		1.60	60 秒		650	5B		4
	A5 1. KMnO <sub>4</sub> : 0.125 M 2. Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 0.02 M 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) : 1.0 mL/L 4. K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 0.02 M		1.4	30 秒		400	5B		3
比較例	B1 1. K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 0.687 M 2. HNO <sub>3</sub> : 5.88 M		-0.48	60		120	5B		1

【0048】由表 1 可得知，實驗例 A1、A5 的化成皮膜抗腐蝕性等

級為 3 (亦即，腐蝕面積大於 10%且小於 16%)。實驗例 A2 至 A4 的化成皮膜抗腐蝕性等級皆在 4 以上 (亦即，腐蝕面積大於 3%且至小於 10%)。比較例 B1 的抗腐蝕性等級為 1 (亦即，腐蝕面積大於 33%且至小於 50%)。此結果顯示，實驗例 A1 至 A5 的抗腐蝕性優於比較例 B1 的抗腐蝕性，且符合一般工業使用上的需求。

**【0049】** 此外，由表 1 可得知，實驗例 A1 至 A5 及比較例 B1 的化成皮膜的附著性等級為 5B (亦即，完全沒有脫落的情形)，符合一般工業使用上的需求。

## **【0050】 實驗 2**

<抗腐性評估>

**【0051】** 圖 3A 至圖 3C 為鎂合金基材經不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

**【0052】** 根據 ASTM B117 訂定的項目，使用濃度為 5 重量%的氯化鈉水溶液對鎂合金基材進行不同時間的鹽霧試驗，其中鹽霧試驗的持續時間以 0 小時、2 小時以及 12 小時為例進行說明，但本發明不以此為限。圖 3A、圖 3B 及圖 3C 依序為鎂合金基材經 0 小時、2 小時以及 12 小時之鹽霧試驗後的表面外觀圖。由圖 3A 至圖 3C 可知，經 2 小時的鹽霧試驗後，部分鎂合金基材表面即出現明顯的腐蝕現象，且隨著鹽霧試驗的持續時間增加至 12 小時後，此腐蝕現象更為明顯，幾乎所有鎂合金基材的表面佈滿腐蝕產物，顯見鎂合金基材 100 (例如 LZ91) 抗蝕性差。由此可知，在鎂合金基材的表面未形成任何保護膜的情況下，其表面即易受

到外界腐蝕劑的腐蝕。

**【0053】** 圖 4A 至圖 4D 為本發明一實施例的化成皮膜經不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

**【0054】** 根據 ASTM B117 訂定的項目，使用濃度為 5 重量% 的氯化鈉水溶液對實驗例 A4 進行不同時間的鹽霧試驗，其中鹽霧試驗的持續時間以 0 小時、24 小時、48 小時以及 72 小時為例進行說明，但本發明不以此為限。圖 4A、圖 4B、圖 4C 及圖 4D 依序為實驗例 A4 經 0 小時、24 小時、48 小時以及 72 小時之鹽霧試驗後的表面外觀圖。由圖 4A 至圖 4D 可知，實驗例 A4 經 72 小時的鹽霧試驗後（如圖 4D 所示），鎂合金基材的表面外觀仍大致與鹽霧試驗前的表面外觀（如圖 4A 所示）相同。由此可知，實驗例 A4 的化成皮膜可有效地保護位於其下的鎂合金基材，使得鎂合金基材的表面不易受到外界腐蝕劑的腐蝕。

**【0055】** 圖 5A 至圖 5D 為形成於鎂合金基材表面之比較例 B1 的化成皮膜經不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

**【0056】** 根據 ASTM B117 訂定的項目，使用濃度為 5 重量% 的氯化鈉水溶液對比較例 B1 進行不同時間的鹽霧試驗，其中鹽霧試驗的持續時間以 0 小時、24 小時、48 小時以及 72 小時為例進行說明，但本發明不以此為限。圖 5A、圖 5B、圖 5C 及圖 5D 依序為比較例 B1 經 0 小時、24 小時、48 小時以及 72 小時之鹽霧試驗後的表面外觀圖。由圖 5A 至圖 5D 可知，經 24 小時的鹽霧試驗後（如圖 5B 所示），部分鎂合金基材表面即出現明顯的腐蝕現象，

且隨著鹽霧試驗的持續時間增加至 48 小時（如圖 5C 所示）或 72 小時（如圖 5D 所示）後，此腐蝕現象更為明顯，幾乎所有鎂合金基材的表面佈滿腐蝕產物，顯見比較例 B1 的抗腐性差，使得鎂合金基材表面易受到外界腐蝕劑的腐蝕。

### 【0057】 實驗 3

#### 【0058】 <厚度分析>

【0059】 圖 6 為本發明一實施例的化成皮膜於穿透式電子顯微鏡（TEM）下之橫截面圖。藉由 TEM 對實驗例 A4 進行厚度分析，由圖 6 可知，化成皮膜 110 為單層結構且其厚度大約為 650 nm。

### 【0060】 實驗 4

#### 【0061】 <表面經橫切的抗腐性評估>

【0062】 圖 7A 至圖 7D 為本發明一實施例的化成皮膜經橫切表面後進行不同時間之鹽霧試驗後的表面外觀圖。

【0063】 首先，以鋒利的器具橫切實驗例 A4 的表面，藉此破壞實驗例 A4 的化成皮膜，使得實驗例 A4 的表面出現明顯的十字割痕（如圖 5A 至圖 5D 所示）。接著，根據 ASTM B117 訂定的項目，使用濃度為 5 重量%的氯化鈉水溶液對經橫切後的實驗例 A4 進行不同時間的鹽霧試驗，其中鹽霧試驗的持續時間以 0 小時、24 小時、48 小時以及 72 小時為例進行說明，但本發明不以此為限。圖 7A、圖 7B、圖 7C 及圖 7D 依序為實驗例 A4 經 0 小時、24 小時、48 小時以及 72 小時之鹽霧試驗後的表面外觀圖。由圖 7A 至圖 7D 可知，實驗例 A4 經 72 小時的鹽霧試驗後（如圖 7D 所示），鎂合

金基材的表面外觀仍大致與鹽霧試驗前的表面外觀（如圖 7A 所示）相同。由此可知，實驗例 A4 的化成皮膜不僅可保護位於其下的鎂合金基材的表面不受到外界的腐蝕劑的腐蝕，且實驗例 A4 的化成皮膜亦具有自我修復的能力，因此，當其受到外力的破壞而受損時，可避免外界腐蝕劑從破損處（如十字割痕處）腐蝕鎂合金基材。

**【0064】** 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

#### 【符號說明】

##### 【0065】

100：鎂合金基材

102：表面膜

110：化成皮膜

200：前處理步驟

210：化成處理步驟

220：後處理步驟



申請日: 106. 6. 30

IPC分類: C23C 22/00

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

化成皮膜及其製造方法

## 【英文發明名稱】

CHEMICAL CONVERSION COATING AND METHOD OF  
FABRICATING THE SAME

【中文】一種化成皮膜，配置於鎂合金基材的表面上。化成皮膜含有錳、鎂、氧及鈦，其中化成皮膜中的錳的含量介於10原子%至20原子%之間，且化成皮膜中的鈦的含量介於5原子%至10原子%之間。

【英文】A chemical conversion coating is provided. The chemical conversion coating is disposed on a surface of a magnesium alloy substrate. The chemical conversion coating contains manganese, magnesium, oxygen, and cerium, wherein a content of magnesium in the chemical conversion coating is between 10 at% to 20 at%, and a content of cerium in the chemical conversion coating is between 5 at% to 10 at%.

## 【指定代表圖】圖2

## 【代表圖之符號簡單說明】

100：鎂合金基材

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種化成皮膜，配置於鎂合金基材的表面上，所述化成皮膜含有錳、鎂、氧及鈦，其中所述化成皮膜中的錳的含量介於10原子%至20原子%之間，且所述化成皮膜中的鈦的含量介於5原子%至10原子%之間。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的化成皮膜，其中所述化成皮膜的厚度介於600 nm至800 nm之間。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述的化成皮膜，其中所述化成皮膜中鎂的含量介於15原子%至25原子%之間。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的化成皮膜，其中所述化成皮膜中氧的含量介於50原子%至70原子%之間。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述的化成皮膜，其中所述化成皮膜的材料包括 $MnO_2$ 、 $MgO$ 及氧化鈦。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述的化成皮膜，其中所述鎂合金基材的材料包括鎂鋰鋅合金、鎂鋁錳合金或鎂鋁鋅合金。

【第7項】 一種化成皮膜的製造方法，包括：

提供無機酸化成液，所述無機酸化成液包括過錳酸鹽、pH值調整劑及鈦鹽，其中所述無機酸化成液的pH值介於1至2.5之間；以及

以所述無機酸化成液對鎂合金基材進行化成處理，以在所述鎂合金基材的表面上形成化成皮膜，其中所述無機酸化成液中的過錳酸鹽濃度介於0.05 M至0.15 M之間，且所述無機酸化成液中

的鈰鹽的濃度介於 0.005 M 至 0.05 M 之間。

**【第8項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述過錳酸鹽包括  $KMnO_4$ 。

**【第9項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述鈰鹽包括  $Ce(NO_3)_3$ 。

**【第10項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述 pH 值調整劑包括  $H_2SO_4$ ，且所述無機酸化成液中的  $H_2SO_4$  的濃度範圍介於 0.005 M 至 0.1 M 之間。

**【第11項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述無機酸化成液的 pH 值介於 1 至 2 之間。

**【第12項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述化成處理的操作時間介於 10 秒至 90 秒之間。

**【第13項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述化成處理的操作溫度介於 20°C 至 40°C 之間。

**【第14項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述化成皮膜的厚度介於 600 nm 至 800 nm 之間。

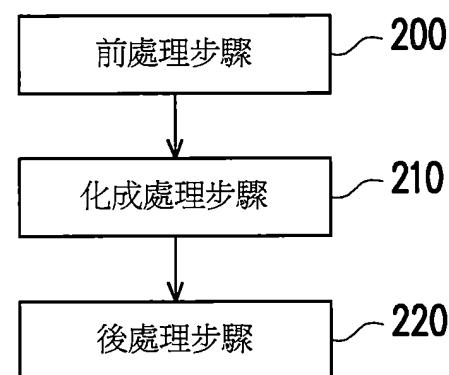
**【第15項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述鎂合金基材的材料包括鎂鋰鋅合金、鎂鋁錳合金或鎂鋁鋅合金。

**【第16項】** 如申請專利範圍第7項所述的化成皮膜的製造方法，所述無機酸化成液更包括穩定劑。

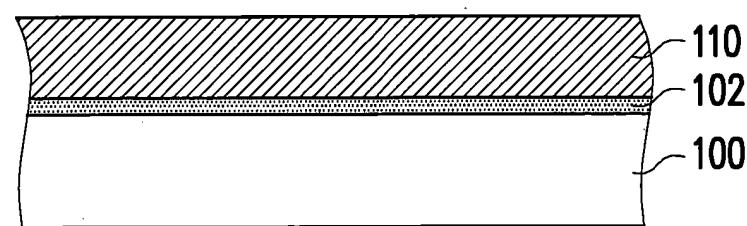
【第17項】如申請專利範圍第16項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述無機酸化成液中的穩定劑濃度範圍介於0.01 M至0.05 M之間。

【第18項】如申請專利範圍第16項所述的化成皮膜的製造方法，其中所述穩定劑包括焦磷酸鉀。

## 【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



申請日: 106. 6. 30

IPC分類: C23C 22/00

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

化成皮膜及其製造方法

## 【英文發明名稱】

CHEMICAL CONVERSION COATING AND METHOD OF  
FABRICATING THE SAME

【中文】一種化成皮膜，配置於鎂合金基材的表面上。化成皮膜含有錳、鎂、氧及鈦，其中化成皮膜中的錳的含量介於10原子%至20原子%之間，且化成皮膜中的鈦的含量介於5原子%至10原子%之間。

【英文】A chemical conversion coating is provided. The chemical conversion coating is disposed on a surface of a magnesium alloy substrate. The chemical conversion coating contains manganese, magnesium, oxygen, and cerium, wherein a content of magnesium in the chemical conversion coating is between 10 at% to 20 at%, and a content of cerium in the chemical conversion coating is between 5 at% to 10 at%.

## 【指定代表圖】圖2

## 【代表圖之符號簡單說明】

100：鎂合金基材

I606143

102：表面膜

110：化成皮膜

**【特徵化學式】**

無