使用生物輔助環保電解液進行金屬模版轉印及拋光

The Use of Eco-friendly Electrolyte with Bio-additives in Pattern Transfer and Polishing of Metals

彭坤增 K. C. Peng[1]、李春穎 C. Y. Lee[2]、蘇柏諺 P. Y. Su[3]
明志科技大學(MCUT) 材料工程系 [1]助理教授、[3]專題生
台北科技大學(Taipei Tech) 機械工程系 [2]教授

此生物輔助環保電解液是由甘油、磷酸再添加EM菌充分混合，置於高溫滅菌釜加熱1小時後完成液體配置（台灣專利證號I568895）。用陽極處理的原理，將欲處理的金屬材料置於陽極，而陰極使用白金鈦網。此生物輔助環保電解溶液可減水、無排，並用於以下工作：①將欲處理的金屬材料表面設置有預設形狀圖案的模版（如白金鈦網Mask），施予跟陽極相同的電位，使模版圖案轉印到欲陽極處理的金屬上，完成圖案轉印處理（台灣發明專利領證中—金屬表面圖案化的陽極處理方法及其陽極處理設備與所製成的金屬物件）。②傳統陽極處理是在金屬上長氧化膜，處理的過程會生熱而必須用循環冷水降溫；在此將外循環水降至低溫甚至到-15°C時，溶液本身幾乎無水，所以溶液不會結冰。相似之製程操作方式，使蝕刻金屬速度遠低於金屬本身的氧化速度，造成金屬表面長氧化膜，控制不同氧化膜的厚度可因光的折射而發生不同的顏色，為金屬表面上色。

This eco-friendly electrolyte is composed of glycerol, phosphoric acid and EM bacteria. After well mixing, the solution was heated inside an autoclave for 1 hr to complete the electrolyte preparation (Taiwan Patent No. I568895). Based on the principle of anodization treatment, the workpiece was placed at the anode and a platinum titanium mesh was used as the cathode. This eco-friendly electrolyte contained nearly no water and minimized the contamination problem associated with the disposal of used electrolyte. The following processes were able to be accomplished with this innovative electrolyte. (1) The metal workpiece was attached in the back of a desired pattern mesh (e.g. platinum titanium mask) and subjected to the same applied potential at anode. Subsequently, the pattern of the mask could be transferred to the surface of workpiece after treatment (Taiwan Patent granted). (2) Conventional anodization treatment was to grow oxide film on metal workpiece. The heat generated during the process needed to be cooled by circulation system. In our new process, the electrolyte was even cooled down to -15°C. Since there was barely water content in the electrolyte, the freezing point of water posed no problem. During the anodization at this low temperature, the etching speed was far lower than oxidation on the metal. Therefore, the oxide film was able to grow on the metal workpiece. By controlling the thickness of grown oxide, the color of

reflected light from the surface can be tuned accordingly.

關鍵詞/Key Words
生物環保(Eco-friendly Process)、電解拋光(Electro-polishing)、電解轉印(Electro-pattern Transferring)

前　言

傳統金屬製品材料表面製造流程中會有拋光製程，而拋光過程中散布粉塵極可能遭遇火花引起爆炸。近年中國大陸金屬拋光粉塵爆炸事故頻傳（如2014年在昆山發生傷亡慘重的粉塵爆炸工安事件）。金屬拋光粉塵存在於通訊、電腦、汽車、日用金屬製品等製造業，過度的金屬拋光粉塵容易造成爆炸。電化學陽極處理是一般工業所熟悉的製程，此研究針對電解拋光液體以及拋光系統上做出與傳統不同的改良，改善拋光製程中產生之廢液對環境的危害。使用電解拋光(Electro-polishing)可以節省人工拋光部分的人力成本，亦可以避免具有性命威脅的粉塵爆炸。

對於此拋光液以及系統（甘油與磷酸系統），在拋光液中加入生物菌（EM菌）改善拋光效果以及電化學拋光轉印並沒有與其他專利有所衝突，初步也跟產業界合作連結。至於陽極處理的部分，我們可以在產品上生成一層有顏色之氧化層（低溫），以氧化膜厚度的不同，形成不同的顏色，來取代傳統陽極處理表面重金屬染色染料之成本，更是可以減少染料對於環境之危害。

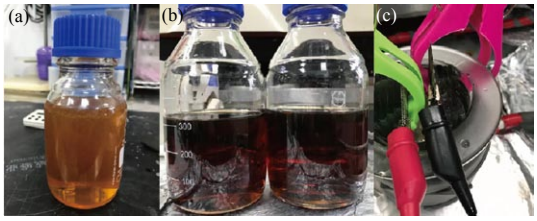
目前研發結果

圖一是生物輔助環保電解溶液：(a)三者混合後原始溶液；(b)經高溫滅菌釜後溶液；(c)陽極處理轉印裝置圖（紅色接正極—欲處理工件，黑色接負極—白金鈦網），表一則為溶液成本表。液體經高溫滅菌釜加熱後電阻值增高，不具腐蝕性（非強酸、非強鹼）、幾乎無水，製程好控制且減廢無排環保好使用。而EM菌是日本學者星野先生取埔里微生物培養出之綠生1號菌，是一群複合菌所組成的菌群，以乳酸菌、酵母、光合成細菌為主體，並與其他數十種益生菌共同存在。

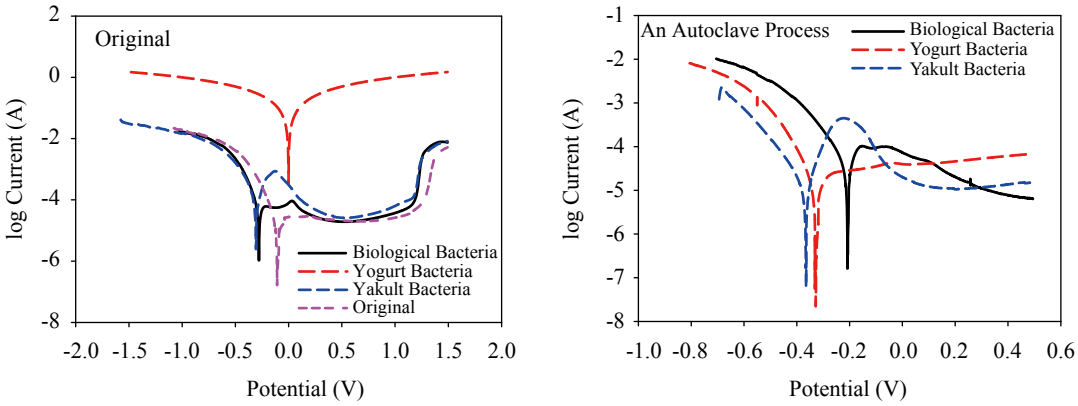
▼表一　溶液成本表

溶液成分	成本（元/L）
磷酸(H_3PO_4)	880
甘油($C_3H_8O_3$)	963
EM菌	150

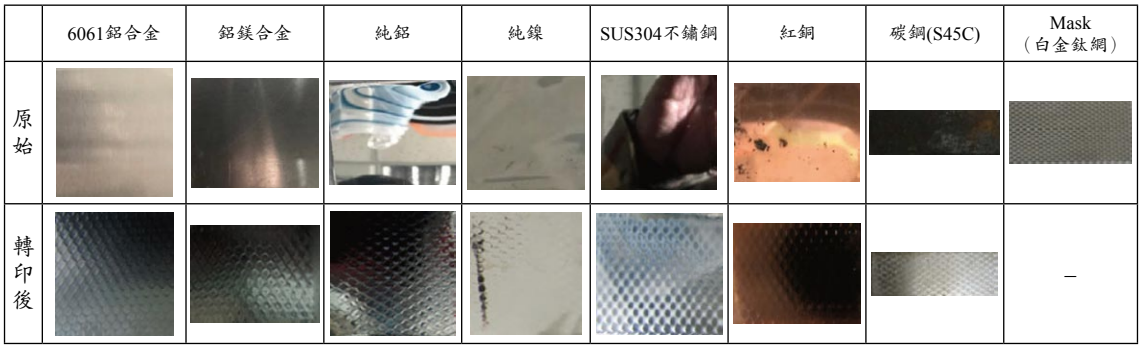
資料來源：友和貿易提供



▲圖一　生物輔助環保電解溶液：(a)三者混合後原始溶液；(b)經高溫滅菌釜後溶液；(c)陽極處理轉印裝置



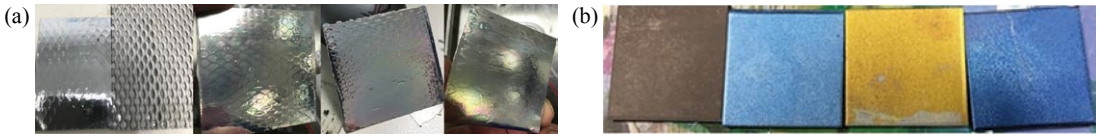
▲圖二　生物輔助環保電解溶液I-V動態極化圖



▲圖三　原始金屬表面形貌及經轉印後金屬表面形貌

圖二極化圖中可以發現添加生物菌可使I_{corr}與V_{corr}變化。實驗條件為：Initial Potential = -1.5 V vs. OCP、Final Potential = 1.5 V vs. Ref（$Hg/Hg_2Cl/KCl$甘汞電極）、Step Height = 1.5 mV、Step Time = 0.5 s、Scan Rate = 3 mV/s、Biological Bacteria生物菌（EM菌）、Yogurt Bacteria無糖優酪乳、Yakult Bacteria養樂多、工件是不鏽鋼、Original與An Autoclave Process（經高溫滅菌釜），經高溫滅菌釜加熱處理後，將溶液中化學鍵結打斷而使溶液電阻值偏高，達到MΩ等級幾乎絕緣。此類比於金屬放電加工中絕緣油的使用效果，對於圖三中的轉印效果明顯看出可得Mask的圖案，經陽極處理後的表面存在一層氧化膜，即便因接觸空氣產生氧化鐵的S45C卻不易有腐蝕現象（置於大氣環境下已超過1個月），且可由此工法去除碳鋼表面的碳化層，更遑論一般常見的鋁合金、銅合金與不鏽鋼。

圖四(a)說明Mask與鋁表面在轉印過程中相對應的關係。當持續降低生物輔助環保電解拋光溶液溫度至0~-15°C之後，溶液對於金屬表面的腐蝕速率降低，取而代之的是金屬表面長氧化膜，氧化膜的厚度影



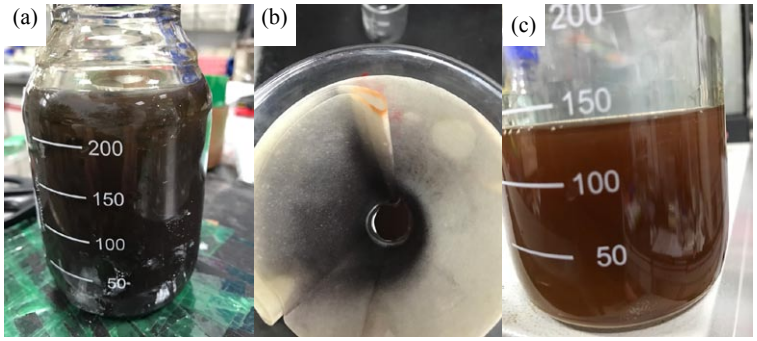
▲圖四　(a)純鋁合金之圖案轉印結果；(b)鈦合金表面上色形貌

▼表二　表面粗糙度(Ra)量測

單位：μm

	0.01A鋁鎂合金		0.25A鋁鎂合金		0.5A鋁鎂合金		1.0A鋁鎂合金	
	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向
點1	0.249	0.491	0.142	0.193	0.081	0.160	0.109	0.197
點2	0.232	0.435	0.157	0.247	0.088	0.176	0.125	0.202
點3	0.285	0.366	0.182	0.262	0.095	0.191	0.126	0.130
平均	0.255	0.431	0.160	0.234	0.088	0.176	0.120	0.176
	0.01A純鎳		0.3A純鎳		0.3 (0.01A)兩階段純鎳			
	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向		
點1	0.189	0.304	0.205	0.252	0.169	0.199		
點2	0.149	0.376	0.209	0.209	0.213	0.213		
點3	0.176	0.242	0.223	0.229	0.162	0.209		
平均	0.171	0.307	0.212	0.230	0.181	0.207		
	0.05A純鋁		0.1A純鋁		0.15A純鋁		0.25A純鋁	
	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向
點1	0.029	0.082	0.047	0.097	0.061	0.050	0.047	0.101
點2	0.062	0.035	0.056	0.064	0.054	0.065	0.057	0.054
點3	0.040	0.049	0.059	0.067	0.067	0.062	0.043	0.058
平均	0.044	0.055	0.054	0.076	0.061	0.059	0.049	0.071
	0.2A紅銅		0.25A紅銅		0.2A (0.01A)兩階段紅銅		2.5A (0.01A)兩階段紅銅	
	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向
點1	0.322	0.406	0.098	0.110	0.254	0.347	0.423	0.637
點2	0.285	0.416	0.080	0.116	0.253	0.315	0.477	0.590
點3	0.289	0.293	0.094	0.116	0.309	0.382	0.465	0.484
平均	0.299	0.372	0.091	0.114	0.272	0.348	0.455	0.570
	1A SUS304		2A SUS304		3A SUS304		5A SUS304	
	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向
點1	0.113	0.146	0.061	0.068	0.076	0.126	0.113	0.125
點2	0.130	0.154	0.068	0.090	0.124	0.127	0.102	0.118
點3	0.124	0.265	0.067	0.069	0.126	0.148	0.184	0.119
平均	0.122	0.189	0.065	0.076	0.109	0.134	0.100	0.121
	0.01A 6061鋁合金		1A 6061鋁合金		2A 6061鋁合金		5A 6061鋁合金	
	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向	壓延順向	壓延橫向
點1	0.260	0.615	0.268	0.621	0.265	0.585	0.108	0.205
點2	0.209	0.552	0.231	0.603	0.258	0.624	0.107	0.241
點3	0.262	0.705	0.295	0.647	0.259	0.679	0.173	0.281
平均	0.244	0.624	0.265	0.624	0.261	0.629	0.129	0.242

▲圖五　面積增大之鋁表面轉印



▲圖六　電解拋光液回收過濾再生(a)多次使用溶液；(b)過濾後表面吸附碳；(c)過濾後清澈溶液

響反射後金屬表面的顏色表現。可操控的變因除電壓強度外，亦可改變溶液溫度與時間。所使用之溶液為多種用途（染色—降低溫長氧化膜；轉印與拋光白金鈦網電極要很接近），是一種非常環保的溶液，而且相對優勢在於電解拋光中並不需要另外添加抑制劑以及亮光劑等化學物質；陽極處理染色，不需要再另外準備染料進行染色；在轉印中，也不需要破壞金屬表面的氧化保護層就可以進行轉印，更可以延長產品之壽命。圖四(b)則是對鈦合金做陽極氧化上色處理，可控制溫度、電壓及時間來進行不同顏色的上色處理。

在溫度控制為-5°C、時間1小時的實驗條件下，將不同材料在不同電流下進行表面拋光，不同材料表面形貌—粗糙度的量測結果如表二所呈現，因原材料本身是壓延材，晶粒方向有所謂的順向與橫向差異，順向表面粗糙度小於橫向，陽極與陰極是平面相對，液體本身低溫下較黏稠所以平整性略差，可用的改善方式就是用旋轉電極方式改善平整性。

可行性分析與目標市場

為因應廠商之需求，原本所用之試片尺寸(5 cm × 5 cm)並不符合廠商所需尺寸，所以又將鋁試片尺寸放大至A4大小(21 cm × 29.7 cm)來進行轉印的實驗。A4大小轉印之結果如圖五，說明溶液以及製程系統在進行大面積範圍處理下亦有轉印之效果。轉印效果並不是特別明顯，是因為鋁片面積放大了約25倍，系統所能提供之電壓不匹配、電流不足造成。但此技術確實可達成工業界的需求，亦能考量到環保訴求。

後　記

傳統電解拋光溶液環保回收是必須面對的顯學，繼發表「生物輔助環保電鍍溶液」後，電解拋光使用後的回收再生是重要研發課題。如圖六所示，使用過後的溶液黏稠度稍增，不利於常溫下過濾，將重複多次使用後的溶液用濾紙（多層）在熱烘箱加熱過濾後（吸附為碳與金屬被溶解的細顆粒），明顯使溶液變得清澈且可再次使用。