



(21) 申請案號：107110938

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 29 日

(51) Int. Cl. :

*C25D5/12 (2006.01)**C25D5/30 (2006.01)**C25D5/44 (2006.01)**C25D7/06 (2006.01)**H01B5/02 (2006.01)**H01B7/02 (2006.01)**B60R16/02 (2006.01)**B21F35/00 (2006.01)**F16F1/02 (2006.01)**H01F27/28 (2006.01)*

(30) 優先權：2017/03/31 日本

2017-070064

(71) 申請人：日商古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：山內美保 YAMAUCHI, MIHO (JP)；荻原吉章 OGIWARA, YOSHIAKI (JP)

(74) 代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 29 頁

(54) 名稱

電鍍線棒材及其製造方法，及使用其形成的電纜、電線、線圈及彈簧構件

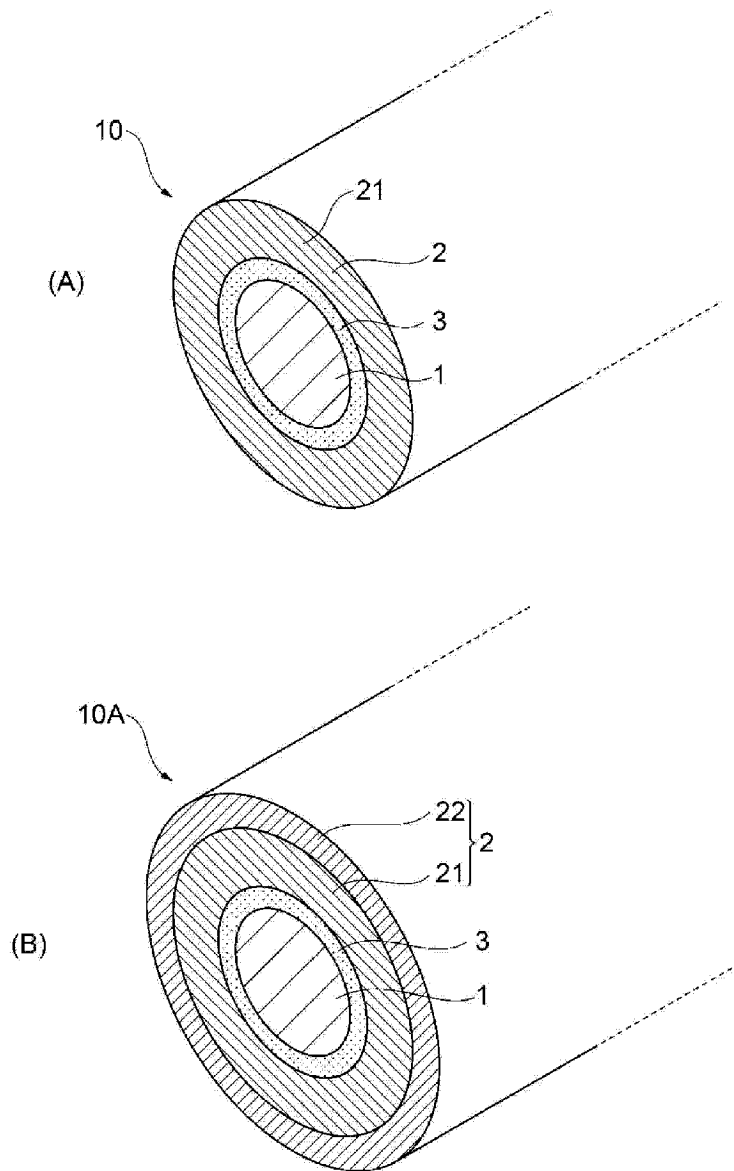
(57) 摘要

關於本發明的電鍍線棒材(10)，其具備：由鋁或鋁合金所組成的基材(1)；及由 1 層以上的金屬層所構成，且塗覆該基材(1)的表面處理塗膜(2)。上述 1 層以上的金屬層之中，形成在上述基材(1)的金屬層的最下層金屬層(21)，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金。在上述基材(1)與上述表面處理塗膜(2)的界面，存在含有上述基材(1)中的金屬成分、上述表面處理塗膜中的金屬成分及氧成分的混合層(3)。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 基材
- 2 . . . 表面處理塗膜
- 3 . . . 混合層
- 10、10A . . . 電鍍線棒材
- 21 . . . 最下層金屬層
- 22 . . . 金屬層(塗覆金屬層)



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電鍍線棒材及其製造方法，及使用其形成的電纜、電線、線圈及彈簧構件

【技術領域】

【0001】 本發明係關於由鋁或鋁合金組成的基材、及具有塗覆該基材的表面處理塗膜的電鍍線棒材及其製造方法、以及使用其所形成的電纜、電線、線圈及彈簧構件。

【先前技術】

【0002】 近幾年為因應環保限制，在汽車等的領域中，強烈要求輕量化。其中在電力供應及信號傳輸中重要零件的電線、電纜的輕量化，由於可貢獻於提升汽車油耗及汽車製造時的省力化、安全性，而特別受到期待。

【0003】 先前，由於高導電率及耐腐蝕性優良，使用銅作為電線的材料。但是，由於銅的比重較大，難以大幅度地輕量化。相對於此，鋁雖然導電率較銅低，但比重為銅的3分之1，故較銅適於作為電線的材料。但是，由於鋁與空氣接觸則容易形成氧化膜，故有電性連接可靠度較銅低，不容易焊接等的問題。

【0004】 為解決該等問題，有銅包鋁電線的提案(專利文獻1)。該銅包鋁電線，係以Al-Mg系的鋁作為芯材，並在其周圍將純度99.9%以上的銅，以面積塗覆率20%以上且40%以下所塗覆之物，由於鋁以銅塗覆，故改善了焊接性及耐腐蝕性。此外，有在鋁核的表面上以鋅置換所形成之鋅薄膜的外圍，藉由電鍍鎳塗覆鎳塗膜的鋁線之提案(專利文獻2)。此鋁線，藉由將鋁核與鎳塗膜的硬度差調整在100HV以內，容易以拉線做冷抽加工。此外，由於在鋁核的表面上塗覆鎳塗膜，故焊接性亦良好。再者，如銅包鋁電線，由於在銅與鋁之間

並沒有形成金屬間化合物，故有能夠抑制機械特性在高溫環境中變動的特徵。

【0005】 但是，專利文獻1所揭示的銅包鋁線棒中，由於銅的塗覆層厚度，故相較於僅由鋁所組成的線棒相比，有輕量化的效果較小的問題。此外，對銅包鋁線棒在高溫進行長時間加熱，則形成在銅與鋁界面的金屬間化合物會成長，而有降低拉伸強度等的機械特性的問題。專利文獻2所揭示的鋁線，由於鋅薄膜存在於鋁核與鍍鎳塗膜之間，故對鹽水等的耐腐蝕性差，而有損及長期可靠度的問題，此外，鍍鎳塗膜有因加熱等而剝離之情形。再者，由於係對難鍍材之鋁進行鍍鎳，故製造步驟複雜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開平4-230905號公報

[專利文獻2]日本特開2003-301292號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 因此，本發明的目標係在於解決上述問題，並提供改善鹽水耐腐蝕性的電鍍線棒材。

[用於解決課題之手段]

【0008】 本發明者們，專心進行研究的結果，藉由著眼在以鋁或鋁合金作為基材的電鍍線棒材中，與塗覆基材之表面處理塗膜的界面中存在之混合層，可提供改善鹽水耐腐蝕性的電鍍線棒材，此外，發現可在線棒上形成表面處理塗膜。

【0009】 即，本發明的構成要點，係如下所示。

(1) 一種電鍍線棒材，其具有：由鋁或鋁合金所組成的基材；及由1層以上的金屬層所構成，且塗覆該基材的表面處理塗膜的電鍍線棒材，上述1層以上的金屬層之中，形成在上述基材的金屬層之最下層金屬層，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金；在上述基材與上述表面處理塗膜的界面，存在含有上述基材中的金屬成分、上述表面處理塗膜中的金屬成分、及氧成分的混合層。

(2) 如(1)所述的電鍍線棒材，其中上述混合層的平均厚度，以上述電鍍線棒材的垂直剖面測定，為1.00nm以上，40nm以下的範圍。

(3) 如(1)或(2)所述的電鍍線棒材，其中在上述電鍍線棒材的剖面觀察中，使用SETM-EDX從上述基材側到上述表面處理塗膜側進行線分析，在所得上述電鍍線棒材的各成分的檢測強度分布中，

上述表面處理塗膜的主要成分的檢測強度相對於上述基材的主要成分的檢測強度為0.5倍以上，2.0倍以下，且氧的檢測強度在上述基材的主要成分與上述表面處理塗膜的主要成分的感測強度之和為10%以上的範圍向電鍍塗膜層積方向的垂直長度，為1.00nm以上且40nm以下的範圍。

(4) 如(1)~(3)之任一項所述的電鍍線棒材，其中上述最下層金屬層的厚度為0.05以上且未滿2.0 μm 。

(5) 如(1)~(3)之任一項所述的電鍍線棒材，其中上述表面處理塗膜，具有上述最下層金屬層，與形成在該最下層金屬層上之1層以上的金屬層，該1層以上的金屬層，係選自由鎳、鎳合金、鈷、鈷合金、鐵、鐵合金、銅、銅合金、錫、錫合金、銀、銀合金、金、金合金、鉑、鉑合金、銻、銻合金、鈮、鈮合金、鈹、鈹合金、鈾及鈾合金之群組之任一種所形成。

(6) 如(5)所述的電鍍線棒材，其中上述1層以上的金屬層，係2層以上的金屬層。

(7) 一種電鍍線棒材的製造方法，其係上述(1)~(6)之任一項所述的電鍍線棒

材的製造方法，其包含使用活性處理液，並將上述基材的表面，以活性處理液中的溶存氧濃度為3ppm以上且100ppm以下，並以處理溫度10~60°C，電流密度0.05~20A/dm²及處理時間0.5~150秒處理之表面活性化處理步驟；其中上述活性處理液包含：

(i)選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸、氫溴酸、氫碘酸、醋酸及草酸之中的1個以上的酸溶液的合計為10~500mL/L；及

(ii)使用含有選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、碘化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的鎳化合物(換算成鎳的金屬份0.1~500g/L)，或者選自由硫酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷、溴化鈷、碘化鈷及磺胺酸鈷所組成之群組的鈷化合物(換算成鈷的金屬份0.1~500g/L)。

(8) 一種電纜，其係使用(1)~(6)之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

(9) 一種電線，其係使用(1)~(6)之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

(10) 一種線圈，其係使用(1)~(6)之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

(11) 一種彈簧構件，其係使用(1)~(6)之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明，提供一種具有由鋁或鋁合金組成的基材；及由1層以上的金屬層所構成，且塗覆該基材的表面處理塗膜的電鍍線棒材，其中在1層以上的金屬層之中，形成在基材的金屬層的最下層金屬層，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金；在基材與表面處理塗膜的界面，存在含有基材中的金屬成分、表面處理塗膜中的金屬成分、及氧成分的混合層；藉此，相較於基材與表面處理塗膜之間，介於例如100nm左右的厚度之含鋅層(特別是鋅酸鹽處理層)之先前的鋁所組成的電鍍線棒材，由於步驟被簡化，故可以低成本且安全地製造。此外，具有由鋁或鋁合金組成的基材中的金屬成分、表面處理塗膜中的金屬成分、及氧成分的混合層，作用在於作為防止基材中的金屬成分及表面處理塗膜中的金

屬成分的擴散之防止擴散層。藉此，可提供鹽水耐腐蝕性良好的電鍍線棒材。

【0011】 此外，在先前的技術常識中，在由鋁或鋁合金組成的基材與表面處理塗膜的界面存在氧化物，則表面處理塗膜對於基材的耐熱剝離性差，然而在本發明中，藉由在基材與表面處理塗膜的界面中，控制含有基材中的金屬成分、表面處理塗覆中的金屬成分、及氧成分之混合層的厚度，即使不賦與機械性投錨效果(錨定效果)，亦顯示優良的耐熱剝離性，且能夠大幅縮短製造時間。

【0012】 此外，在本發明，藉由控制最下層金屬層的厚度，可提供彎曲加工性優良的電鍍線棒材。

【0013】 此外，在本發明，藉由將構成表面處理塗膜之最表層的金屬作成焊錫潤濕性良好的金屬，可改善電鍍線棒材的焊錫潤濕性。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1(A)係包含關於本發明的第1實施形態的電鍍線棒材的橫截面的立體圖，(B)係包含第2實施形態的電鍍線棒材的橫截面的立體圖。

圖2係包含關於本發明的第3實施形態的電鍍線棒材的橫截面的立體圖。

圖3係用於說明在電鍍線棒材的剖面觀察，使用STEM-EDX從基材的部分至表面處理塗膜的部分進行線分析的方法的圖。

【實施方式】

【0015】 接著，請參照圖式，針對本發明的實施形態進行說明如下。圖1(A)係包含第1實施形態的電鍍線棒材的橫截面的立體圖。圖式的電鍍線棒材10具有基材1及表面處理塗膜2。

【0016】 本發明所述之「線棒材」，係「線材」及「棒材」的總稱，所謂

「線材」係指包裝外形係捲成線圈狀，所謂「棒材」係指包裝外形沒有捲繞的意思。再者，以下為了容易說明，垂直於線棒材的長邊方向的徑，無論線材及棒材，總稱為「線徑」。此外，在本發明中，線棒材線徑，以0.3以上3.0mm為佳，以0.5~1.0mm為更佳。再者，線棒材的形狀，包含圓形、平角等的形狀，並無特別限定。

【0017】 (基材)

基材1係由鋁或鋁合金所組成。在此，所謂鋁，係指含有99質量%以上的鋁。此外，鋁合金係指含有50質量%以上的鋁，Al以外的添加元素，例如，可進一步含有Si、Fe、Mn、Cu、Ni、Cr等，其餘是不可避免的雜質。所謂不可避免的雜質，係指在製造步驟中，不可避免地混入且不會對特性造成影響的微量成分。基材的種類並無特別限定，可舉例如：JIS H4000:2014所規定的A1070、A1100等的1000系的鋁、A3003等的3000系合金、A5005、A5052等的5000系合金、A6061、A6063等的6000系合金、A7075等的7000系合金、A8021、A8079等的8000系合金。此外，基材1，亦可使用國際公開第2018/012481號及國際公開第2018/012482號所述的鋁線或鋁合金線。

【0018】 (表面處理塗膜)

表面處理塗膜2，係1層以上的金屬層，在圖1(A)中係以1層的金屬層21所構成，並形成在基材1上。在此，表面處理塗膜2，由於有以1層的金屬層所構成之情形，及以2層以上的金屬層所構成之情形，故無論是以1層所構成之情形及以2層以上所構成之情形的任一種，在本發明中，將形成在基材1上之(1層的)金屬層21稱為「最下層金屬層」。再者，圖1(A)所示之電鍍線棒材10，由於僅以形成在基材1上之金屬層的1層所構成，故該金屬層21係最下層金屬層。

【0019】 最下層金屬層21，係由鎳(Ni)、鎳合金、鈷(Co)或鈷合金所構成的金屬層。最下層金屬層21的較佳厚度，若考慮彎曲加工性，則以0.05以上且未

滿 $2.0\mu\text{m}$ 為佳，以 0.1 以上且 $1.5\mu\text{m}$ 以下為較佳，以 0.2 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下為更佳。

【0020】 此外，表面處理塗膜2，亦可如圖1(B)所示，以最下層金屬層21，與形成在最下層金屬層21上之1層以上的金屬層22(例如各種功能電鍍層等)所構成。

【0021】 形成在最下層金屬層21上的1層以上的金屬層22，可舉例如：從鎳(Ni)、鎳合金、鈷(Co)、鈷合金、鐵(Fe)、鐵合金、銅(Cu)、銅合金、錫(Sn)、錫合金、銀(Ag)、銀合金、金(Au)、金合金、鉑(Pt)、鉑合金、銠(Rh)、銠合金、鈳(Ru)、鈳合金、銱(Ir)、銱合金、鈀(Pd)及鈀合金之中，依照所期望的特性賦予目的而適當選擇之由金屬或合金所構成之金屬層。例如，在最下層金屬層21上，形成1層或2層以上的金屬層22時，在已進行後述表面活化處理步驟的基材1上，形成由鎳、鎳合金、鈷或鈷合金所構成的最下層金屬層21。之後，藉由在最下層金屬層21上，形成1層或2層以上之金屬層作為用以賦予電鍍線棒材10的各個元件之所需功能的塗覆層，能夠得到長期可靠度優良的電鍍線棒材(鍍材)10，其中金屬層係選自由(與最下層金屬層21不同的組成)鎳、鎳合金、鈷、鈷合金、鐵、鐵合金、銅、銅合金、錫、錫合金、銀、銀合金、金、金合金、鉑、鉑合金、銠、銠合金、鈳、鈳合金、銱、銱合金、鈀及鈀合金中之金屬或合金所構成。特別地，表面處理塗膜2較佳為具有以提升對基材1的耐熱剝離性等目的所形成的最下層金屬層21；及至少包含作為賦予功能的塗覆層之金屬層22之2層以上的金屬層21、22。以最下層金屬層21與金屬層22所構成的表面處理塗膜2，可舉例如，將鎳層形成在基材1上作為最下層金屬層21之後，將作為賦予功能的金屬層22之焊錫濕潤性良好的金鍍層22進一步形成在最下層金屬層21上之表面處理塗膜2。藉由在最下層金屬層21上形成金屬層22，可提供焊錫濕潤性優良的電鍍線棒材(鍍材)10A。此外，金屬層21、22的形成方法，並無特別限定，惟以濕式鍍覆法進行為佳。

【0022】 (本發明的特徵性構成)

本發明的特徵性構成中，控制由鋁或鋁合金所組成的基材1與表面處理塗膜2的界面構造，控制成適當的構造，更具體地，係在基材1與表面處理塗膜2的界面中，存在含有基材1中的金屬成分、表面處理塗膜2中的金屬成分、及氧成分的混合層3的構成。

【0023】 然而，使用於本發明的鋁，係離子化傾向較大的卑金屬，故一般以鋅做置換處理，進行所謂鋅酸鹽處理。在先前的鋅酸鹽處理中，存在於鋁與表面處理塗膜(鍍敷塗膜)之間的含鋅層的厚度為例如100nm左右。若存在該含鋅層的鋅，則有因溫度的變化、加熱等使鍍膜剝離之情形。此外，若鋅擴散到表面處理塗膜中，甚至擴散，出現到表面處理塗膜的表層，則有使接觸電阻上升的問題。再者，會引起降低焊錫濕潤性、降低鹽水耐腐蝕性等各式各樣的問題，結果根據使用情形有使電鍍線棒材特性惡化而有損長期可靠度之情形。

【0024】 因此，在基材1與表面處理塗膜2之間不存在含鋅層為佳。然而，在先前的塗膜形成技術中，不存在含鋅層(特別是鋅酸鹽處理層)時，難以在基材1，特別是離子化傾向大的卑金屬之基材1上，形成良好的耐熱剝離性的表面處理塗膜(電鍍塗膜)。

【0025】 因此，在形成表面處理塗膜(電鍍塗膜)2之前，藉由在基材1的表面進行表面活化處理步驟，在基材1與表面處理塗膜2的界面上，形成含有基材1中的金屬成分、表面處理塗膜2中的金屬成分、及氧成分的混合層3。藉此，使混合層3的氧成分與構成基材1的金屬原子(例如鋁原子)鍵結，此外，混合層3的氧成分與構成表面處理塗膜2之金屬原子(例如鎳原子)鍵結的結果，即使沒有賦予特別大的機械性拋錨效果(即所謂錨定效果)，亦可簡便地對基材1形成表面處理塗膜2。此外，藉由使混合層3具有作為防止基材1中的金屬成分、表面處理塗膜2中的金屬成分擴散之防止擴散層之作用，本發明的電鍍線棒材10，亦可改善

鹽水耐腐蝕性等，且具有優良的長期可靠度。因此，例如在使用5質量%的食鹽水進行8小時的鹽水噴霧試驗之腐蝕試驗中，能夠提供顯示優良的鹽水耐腐蝕性的電鍍線棒材。

【0026】 混合層3含有基材1中的金屬成分、表面處理塗膜2中的金屬成分及氧成分，並形成在基材1與表面處理塗膜2的界面。再者，在圖1(A)及圖1(B)中，顯示基材1被混合層3完全塗覆之情形，但在本發明中，所謂「在界面存在混合層」，不只是基材1完全被混合層3塗覆之情形，亦包含只有一部分被塗覆之情形，或混合層3分佈在基材1上之情形。此外，如圖1(A)及圖1(B)所示，在基材1與混合層3的界面、及表面處理塗膜2與混合層3的界面，可為沒有凹凸的光滑面；亦可如圖2所示之電鍍線棒材10B，基材1與混合層3的界面、及表面處理塗膜2與混合層3的界面，以凹凸形狀形成。再者，基材1與混合層3的界面、及表面處理塗膜2與混合層3的界面，實際上並非以如圖1(A)及圖1(B)所示的光滑曲面所形成，而係形成為具有微小的表面凹凸的曲面。

【0027】 混合層3的平均厚度係以電鍍線棒材10的垂直剖面測定，以1.00nm以上且40nm以下的範圍為佳。藉由使混合層3的平均厚度在此範圍，可得到顯示優良耐熱剝離性的電鍍線棒材。若平均厚度超過40nm，則混合層3之基材1中的金屬成分及表面處理塗膜2中的金屬成分與氧成分之鍵結力，變得較基材1與混合層3的氧成分之鍵結力、表面處理塗膜2與混合層3的氧成分之鍵結力弱。因此，會發生混合層3的破壞，有降低表面處理塗膜2對基材1的耐熱剝離性的傾向。另一方面，若平均厚度未滿1.00nm，則由於無法充分發揮基材1與混合層3的氧成分之鍵結力以及表面處理塗膜2與混合層3的氧成分之鍵結力，故表面處理塗膜2對於基材1的耐熱剝離性有下降的傾向。平均厚度的較佳的範圍，係5000nm以上且30nm以下，藉由將混合層3的平均厚度設定在此範圍，可得到更優良的耐熱剝離性。

【0028】 混合層3，例如可使用掃描式穿透電子顯微鏡/能源分散型X射線能譜分析器(STEM-EDX)進行檢測。具體而言，對於混合層3，在使用STEM-EDX時，表面處理塗膜2的主要成分的檢測強度，對基材1的主要成分的檢測強度為0.5倍以上且2.0倍以下，且氧的檢測強度可定義為基材1的主要成分與表面處理塗膜2的主要成分的檢測強度之和的10%以上的區域。例如，在電鍍線棒材的剖面觀察中，在基材上的任意點，以50 μ m間隔決定排列在一直線上的5點，對此5點進行聚焦離子束加工(FIB加工)。之後，使用STEM-EDX，以1nm/pixel以上的解析度，以使基材1與表面處理塗膜2的界面在中心附近的方式，進行100nm \times 100nm範圍的面分析(參照圖3)。再者，將藉此所得之組成分佈像的中心部中，進行從基材1側至表面處理塗膜2側，以70nm以上的範圍進行線分析。藉此所得之電鍍線棒材的各成分的檢測強度分布中，求得表面處理塗膜2的主要成分的檢測強度相對於基材1的主要成分的檢測強度為0.5倍以上且2.0倍以下，且氧的檢測強度為基材1的主要成分與表面處理塗膜2的主要成分的檢測強度之和的10%以上的範圍之電鍍塗膜層積方向的垂直長度，並求得上述的平均。此垂直長度，即混合層3的平均厚度，以1.00nm以上且40nm以下的範圍為佳。再者，混合層3的平均厚度，係將電鍍線棒材的任意的橫截面，例如以樹脂鑲埋後的剖面研磨、FIB加工、進一步藉由離子研磨、剖面拋光機等的剖面形成法所形成，在任意觀察區域中測定複數處的厚度，藉由算出其平均值而求得。

【0029】 (電鍍線棒材的製造方法)

接著，以下說明關於本發明的電鍍線棒材的製造方法的一些實施形態。

【0030】 例如，在製造圖1(A)所示之剖面層結構的電鍍線棒材中，對鋁(例如JIS H4000:2014所規定的A1100等的1000系的鋁)、及鋁合金(例如JIS H4000:2014所規定的A6061等的6000(Al-Mg-Si)系合金)的線材，依序進行電解脫脂步驟、表面活化處理步驟及表面處理塗膜形成步驟即可。此外，在上述各步

驟之間，可按照需要進一步進行水洗步驟。再者，鋁合金素材並無特別限定，可依照使用目的而適當選擇並使用例如擠出材、鑄塊材、熱壓延材、冷壓延材等。

【0031】 (電解脫脂步驟)

電解脫脂步驟，係將基材1電解脫脂處理的步驟。例如，可舉出將基材1作為陰極，浸漬在20~200g/L的氫氧化鈉(NaOH)鹼性脫脂浴中，以電流密度2.5~5.0A/dm²、浴溫20~70°C、處理時間10~100秒的條件進行電解脫脂的方法。

【0032】 (表面活化處理步驟)

進行電解脫脂步驟之後，進行表面活化處理步驟。表面活化處理步驟，係進行與先前的活化處理不同之新穎的活化處理的步驟，係製造本發明的電鍍線棒材的步驟之中最重要的步驟。

【0033】 在先前的塗膜形成技術中，若不存在含有鋅的層(特別是鋅酸鹽處理層)，則被認為難以對特別是離子化傾向較大的卑金屬的鋁或鋁合金組成的基材1形成耐熱剝離性良好的表面處理塗膜(電鍍塗膜)。在本發明中，藉由進行表面活化處理步驟，認為可將與構成其後在基材1上所形成之最下層金屬層21之金屬原子(例如鎳原子)相同的金屬原子，在形成最下層金屬層21之前，在基材1上形成結晶核或薄層。然後，在該結晶或薄層與基材1的界面形成混合層3。藉此，可使基材1的金屬成分及表面處理塗膜2的金屬成分，分別與混合層3的氧成分鍵結。結果，藉由鋅酸鹽處理等，即使不形成以鋅作為主要成分的含鋅層，亦可簡便地對基材1形成表面處理塗膜2，且可進一步製作改善鹽水耐腐蝕性的電鍍線棒材。

【0034】 表面活化處理，較佳為將進行電解脫脂處理後的基材1表面，使用含有(i)選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸之中的1個以上的酸溶液的合計為10~500mL/L；(ii)選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的

鎳化合物(換算成鎳的金屬份0.1~500g/L)或選自由硫酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷及磺胺酸鈷所組成之群組的鈷化合物(換算成鈷的金屬份0.1~500g/L)的活性處理液，並以處理溫度10~60°C，較佳為20°C~60°C，電流密度0.05~20A/dm²，較佳為0.1~20A/dm²及處理時間0.5~150秒，較佳為1~100秒進行處理。此外，在活化處理液中，若以溶存氧濃度3~100ppm的比例含有氧，則可有效地形成混合層3而佳。在該表面活化處理中，由基材1的表面所析出之主要成分金屬(鎳、鈷等)所構成的塗覆層的厚度為0.5μm以下。

【0035】 (表面處理塗膜形成步驟)

進行表面活化處理步驟之後，進行表面處理塗膜形成步驟。在表面處理塗膜形成步驟中，可僅以最下層金屬層21形成表面處理塗膜2，惟亦可依照對電鍍線棒材10賦予特性(功能)的目的，在最下層金屬層21上進一步形成1層以上的(其他)金屬層22，以包含最下層金屬層21之至少2層以上的金屬層21、22形成表面處理塗膜2。

【0036】 [最下層金屬層形成步驟]

最下層金屬層21，係由鎳(Ni)、鎳合金、鈷(Co)或鈷合金所構成的金屬層。最下層金屬層21，可使用含有鎳(Ni)或鈷(Co)的鍍液，以電鍍或無電電鍍的濕式鍍覆法形成。在表1及表2，例示藉由鍍鎳(Ni)或鍍鈷(Co)形成最下層金屬層21時的鍍浴組成及鍍覆條件。

【0037】 [表1]

鍍鎳

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ · 4H ₂ O	500	50	10
NiCl ₂	30		
H ₃ BO ₃	30		

【0038】 [表2]

鍍鈷

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
Co(SO ₃ NH ₂) ₂ · 4H ₂ O	500	50	10
CoCl ₂	30		
H ₃ BO ₃	30		

【0039】 [最下層金屬層以外的金屬層形成步驟]

構成表面處理塗膜2的金屬層21、22之中，形成最下層金屬層21以外的(其他)金屬層22時，各金屬層22，可依照賦予電鍍線棒材特性(功能)的目的，藉由電鍍或無電電鍍的濕式鍍覆法形成。在表1～表11中，分別例示以鍍鎳(Ni)、鍍鈷(Co)、鍍鐵(Fe)、鍍銅(Cu)、鍍錫(Sn)、鍍銀(Ag)、鍍銀(Ag)-錫(Sn)、鍍銀(Ag)-鈀(Pd)、鍍金(Au)、鍍鈀(Pd)及鍍銠(Rh)形成金屬層時的鍍浴組成及鍍覆條件。

【0040】 [表3]

鍍鐵

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
FeCl ₂ · 4H ₂ O	300	90	6.5
CaCl ₂	335		

【0041】 [表4]

鍍銅

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
CuSO ₄ · 5H ₂ O	250	40	6
H ₂ SO ₄	50		
NaCl	0.1		

【0042】 [表5]

鍍錫

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
SnSO ₄	80	30	2
H ₂ SO ₄	80		

【0043】 [表6]

鍍銀

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
AgCN	50	30	1
KCN	100		
K ₂ CO ₃	30		

【0044】 [表7]

鍍銀-錫合金

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
AgCN	10	40	1
K ₂ Sn(OH) ₆	80		
KCN	100		
NaOH	50		

【0045】 [表8]

鍍銀-鈀合金

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
KAg(CN) ₂	20	40	0.5
PdCl ₂	25		
K ₄ O ₇ P ₂	60		
KSCN	150		

【0046】 [表9]

鍍金

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度(g/L)		
KAu(CN) ₂	14.6	40	1
C ₆ H ₈ O ₇	150		
K ₂ C ₆ H ₄ O ₇	180		

【0047】 [表10]

鍍鈀

鍍浴組成		浴溫 (°C)	電流密度 (A/dm ²)
成分	濃度		
Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	45g/L	60	5
NH ₄ OH	90ml/L		
(NH ₄) ₂ SO ₄	50g/L		
Palla Sigma光澤劑(松田產業株式會社製)	10ml/L		

【0048】 [表11]

鍍銻

鍍浴組成		浴溫	電流密度
成分			
RHODEX(商品名、日本ELECTROPLATING ENGINEERS株式會社製)		50°C	1.3A/dm ²

【0049】 表面處理塗膜2，可依照用途，將如上所述的最下層金屬層21、最下層金屬層21上的1層、或2層以上的金屬層22，適當地組合以變更形成為各

式各樣的層構成。

【0050】 本發明的電鍍線棒材，可作為任何用途的對象。具體而言，可良好地使用於作為電線、電纜等的導電構件，集電體用的網眼、網等的電池用構件、連接器、端子等的(電氣接點用)彈簧構件、半導體用的接合線、音圈等的線圈、使用於發電機、馬達的線圈等。

【0051】 作為導電構件之進一步的具體例，可舉出橡膠絕緣電纜、架空輸電線、OPGW、地中電線、海底電纜等的電力用電線、電話用電纜、同軸電纜等的通信用電線、機器人電纜、有線無人機用電纜、EV/HEV充電用電纜、海上風力發電用絞線電纜、電梯電纜、集束管電纜、電車用架線，跨接線等的車輛用電線、滑接線等的機器用電線、汽車用線束、船舶用電線、飛機用電線等的運輸用電線、匯流條、導線架、撓性扁平電纜、避雷針、天線、連接器、端子、電纜的編組等。

【0052】 作為彈簧構件之更具體的用途例，可舉出彈簧電極、端子、連接器、半導體探針用彈簧等。

【0053】 再者，上述之處，僅為例示此發明的幾個實施形態，可在申請專利範圍加以各種變更。

[實施例]

【0054】 以下，基於實施例，更詳細地說明本發明，惟本發明並未限定於該等實施例。

【0055】 (發明例1~27、30~31)

發明例1~27，係在表12所示之鋁線棒材(外徑 ϕ 0.9mm)上，以上述條件進行電解脫脂處理之後，進行表面活化處理。發明例27所示之合金1，係揭示於國際公開第2018/012481號的線材。在發明例1~16及18~27、30中，表面活化處理係使用含有選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸之中的1個以上的酸溶液的合計為

10~500mL/L，及選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的鎳化合物(換算成鎳的金屬份0.1~500g/L)之活性處理液，並以處理溫度20~60°C，電流密度0.1~20A/dm²及處理時間1~100秒的條件進行處理。此外，發明例17、31中，係使用含有選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸之中的1個以上的酸溶液300mL/L，及選自由硫酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷及磺胺酸鈷所組成之群組的鈷化合物(換算成鈷的金屬份50g/L)之活性處理液，並以處理溫度30°C，電流密度2A/dm²及處理時間20~60秒的條件進行處理。之後，發明例1~27中，係藉由上述表面處理塗膜形成處理，形成以最下層金屬層21，及形成在最下層金屬層21上的塗覆金屬層22所構成的表面處理塗膜2，製作本發明的電鍍線棒材10。發明例30、31中，係藉由上述表面處理塗膜形成處理，形成以最下層金屬層21所構成之表面處理塗膜2，製作本發明的電鍍線棒材10。表12中顯示基材1的種類、用於表面活化處理的活化處理液中所含有之金屬化合物的種類、混合層3的平均厚度(nm)，以及構成最下層金屬層21及塗覆金屬層22的金屬化合物的種類及平均厚度(μm)。此外，構成表面處理塗膜2之各金屬層21、22的形成條件，係藉由表1~表11所示之鍍覆條件以進行。

【0056】 (發明例28)

在發明例28中，係與發明例1同樣地，進行電解脫脂處理之後，進行表面活化處理。表面活化處理，係使用含有選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸之中的1個以上的酸溶液200mL/L，及選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的鎳化合物(換算成鎳的金屬份10g/L)之活性處理液，並以處理溫度10°C，電流密度0.05A/dm²及處理時間0.5秒的條件進行處理。之後，藉由上述的表面處理塗膜形成處理，形成以表12所示之厚度層積鍍鎳層及鍍金屬的2層金屬層所構成之表面處理塗膜，並製作電鍍線棒材。以發明例28所製作之電鍍線棒材，由於處理溫度低、電流密度小且處理時間亦短，故混合層3的平均厚度為

0.98nm。

【0057】 (發明例29)

在發明例29中，係與發明例1同樣地，進行電解脫脂處理之後，進行表面活化處理。表面活化處理，係使用含有選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸之中的1個以上的酸溶液200mL/L，及選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的鎳化合物(換算成鎳的金屬份10g/L)的活性處理液，並以處理溫度50°C，電流密度5A/dm²及處理時間150秒的條件進行處理。之後，藉由上述的表面處理塗膜形成處理，形成以表12所示之厚度層積鍍鎳層及鍍金層的2層金屬層所構成之表面處理塗膜，並製作電鍍線棒材。以發明例29所製作之電鍍線棒材，由於處理時間長，故混合層3的平均厚度為48nm。

【0058】 (先前例1)

先前例1中，在表12所示之鋁線(外徑 ϕ 0.9mm)上，以上述條件進行電解脫脂處理，之後藉由進行先前的鋅置換處理(鋅酸鹽處理)，以形成厚度110nm的含有鋅的層。之後，並未進行表面活化處理，而藉由上述表面處理塗膜形成處理，形成以表12所示之厚度層積鍍鎳層及鍍金層的2層金屬層所構成之表面處理塗膜，並製作電鍍線棒材。

【0059】 [表12]

	基材1 的種類	表面活化處理	混合層3	表面處理塗膜2			
		活化處理液中 所含有的金屬 化合物的種類	平均厚度 (nm)	最下層金屬層21		塗覆金屬層22	
				金屬種	平均厚度 (μm)	金屬種	平均厚度 (μm)
實施例1	A6061	Ni	1.2	Ni	0.5	Au	0.1
實施例2	A6061	Ni	3.4	Ni	0.5	Au	0.1
實施例3	A6061	Ni	7.2	Ni	0.5	Au	0.1
實施例4	A6061	Ni	20	Ni	0.5	Au	0.1
實施例5	A6061	Ni	27	Ni	0.5	Au	0.1
實施例6	A6061	Ni	34	Ni	0.5	Au	0.1
實施例7	A6061	Ni	10	Ni	0.06	Au	0.1
實施例8	A6061	Ni	10	Ni	0.15	Au	0.1
實施例9	A6061	Ni	10	Ni	0.9	Au	0.1
實施例10	A6061	Ni	10	Ni	1.2	Au	0.1
實施例11	A6061	Ni	10	Ni	1.7	Au	0.1
實施例12	A6061	Ni	10	Ni	2.1	Au	0.1
實施例13	A1100	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例14	A5052	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例15	A3004	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例16	A4043	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例17	A6061	Co	10	Co	0.5	Au	0.1
實施例18	A6061	Ni	10	Ni	0.5	Fe	1
實施例19	A6061	Ni	10	Ni	0.5	Cu	1
實施例20	A6061	Ni	10	Ni	0.5	Ag	1
實施例21	A6061	Ni	10	Ni	0.5	Sn	2
實施例22	A6061	Ni	10	Ni	0.5	Pd	0.1
實施例23	A1070	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例24	A5005	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例25	A6063	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例26	A8021	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例27	合金1	Ni	10	Ni	0.5	Au	0.1
實施例28	A6061	Ni	0.98	Ni	0.5	Au	0.1
實施例29	A6061	Ni	48	Ni	0.5	Au	0.1
實施例30	A6061	Ni	10	Ni	1	-	-
實施例31	A6061	Co	10	Co	1	-	-
先前例1	A6061	Zn	17.5	Ni	0.5	Au	0.1

【0060】 (評估方法)

<對基材的表面處理塗膜的耐熱剝離性>

對基材的表面處理塗膜的耐熱剝離性，係對以上述方法所製作之樣本材(電鍍線棒材)進行200°C 168小時加熱處理之後，進行剝離試驗評估。剝離試驗係遵照JIS H8504:1999所規定的「鍍覆密著性試驗方法」的「19.纏繞試驗方法」進行。將評估結果顯示於表13。再者，表13所示之耐熱剝離性中，看不到鍍覆剝離時以「◎(非常優良)」表示，試驗面積的95%以上且未滿100%為良好地密著時以「○(優良)」表示，試驗面積的85%以上且未滿95%為良好地密著時以「△(良好)」表示，以及，密著區域在試驗面積的85%以下時以「×(不可)」表示，在本試驗中，將符合「◎(非常優良)」，「○(優良)」及「△(良好)」的情形，作為耐熱剝離性之合格水準而評估。

【0061】 <焊錫潤濕性>

焊錫潤濕性，係對以上述方法製作的各樣本材(電鍍線棒材)，使用焊料檢驗器(SAT-5100(商品名，(股)Rhesca製))，測定焊錫潤濕時間，並從此測定值進行評估。將評估結果顯示於表13。再者，將表13所示之焊錫潤濕性的測定條件的細節表示如下。對焊錫潤濕性進行以下評估：以焊錫潤濕時間未滿3秒時判定為「◎(合格)」，即使浸漬3秒以上還是沒有接合時判定為「×(不合格)」。

【0062】 焊錫的種類：Sn-3Ag-0.5Cu

溫度：250°C

試驗片尺寸：φ 0.9mm×30mm

助焊劑：異丙醇25%松脂

浸漬速度：25mm/sec.

浸漬時間：10秒

浸漬深度：10mm

【0063】 <鹽水耐腐蝕性>

鹽水耐腐蝕性，係對以上述方法製作的各樣本材(電鍍線棒材)，進行以 35 ± 5 °C使用5質量%NaCl水溶液的鹽水噴霧試驗而評估。為每個樣本材準備3根樣品，並分別將鹽水噴霧試驗時間設定為8小時。之後，以目視判定是否發生腐蝕生成物。將評估結果顯示於表13。再者，表13所示之鹽水耐腐蝕性中，3根全部無法確認與試驗前有所變化時以「◎(非常優良)」表示，2根的情形以「○(優良)」表示，1根的情形以「△(良好)」表示，全部確認到變化時以「×(不可)」表示。在本試驗中，將符合「◎(非常優良)」，「○(優良)」及「△(良好)」之情形，作為鹽水耐腐蝕性之合格水準而評估。

【0064】 試驗片尺寸： $\phi 0.9\text{mm}\times 30\text{mm}$

【0065】 <彎曲加工性>

彎曲的加工性，係對以上述方法所製作之各樣本材(電鍍線棒材)，遵照JIS H2248:2006所規定的「金屬材料彎曲試驗方法」的「6.1壓彎法」進行評估。將評估結果顯示於表13。再者，表13所示之彎曲加工性，沒有破裂或剝離時以「◎(非常優良)」表示，雖有些微破裂但沒有剝離時以「○(優良)」表示，有些微的剝離時以「△(良好)」表示，以及，剝離很大時以「×(不可)」表示，在本試驗中，將符合「◎(非常優良)」，「○(優良)」及「△(良好)」之情形，作為彎曲加工性之合格水準而評估。

【0066】 [表13]

	性能評估			
	耐熱剝離性	焊錫沾濕性	鹽水耐蝕性	彎曲加工性
實施例1	○	◎	△	◎
實施例2	○	◎	○	◎
實施例3	◎	◎	◎	◎
實施例4	◎	◎	◎	◎
實施例5	◎	◎	◎	◎
實施例6	○	◎	◎	◎
實施例7	◎	◎	○	◎
實施例8	◎	◎	○	◎
實施例9	◎	◎	◎	◎
實施例10	◎	◎	◎	○
實施例11	◎	◎	◎	○
實施例12	◎	◎	◎	△
實施例13	◎	◎	◎	◎
實施例14	◎	◎	◎	◎
實施例15	◎	◎	◎	◎
實施例16	◎	◎	◎	◎
實施例17	◎	◎	◎	◎
實施例18	◎	◎	◎	◎
實施例19	◎	◎	◎	◎
實施例20	◎	◎	◎	◎
實施例21	◎	◎	◎	◎
實施例22	◎	◎	◎	◎
實施例23	◎	◎	◎	◎
實施例24	◎	◎	◎	◎
實施例25	◎	◎	◎	◎
實施例26	◎	◎	◎	◎
實施例27	◎	◎	◎	◎
實施例28	△	◎	△	◎
實施例29	△	◎	◎	◎
實施例30	◎	◎	◎	◎
實施例31	◎	◎	◎	◎
先前例1	△	◎	×	◎

【0067】 如表13所示，發明例1~31中，焊錫濕潤性、鹽水耐腐蝕性及彎曲

加工性均為合格水準。此外，混合層3的平均厚度為1.00nm以上且40nm以下的範圍之發明例1~27、30~31中，耐熱剝離性亦優良，特別是發明例3~5、7~27、30~31中，顯示非常優良的耐熱剝離性。此外，最下層金屬層21的厚度在0.05以上且未滿2.0 μ m的發明例1~11、13~31中，彎曲加工性優良，特別是發明例1~9、13~31中，顯示非常優良的彎曲加工性。另一方面，在先前例1中，藉由對鋁系基材進行鋅酸鹽處理，由於含鋅層形成鋁系基材上，故鹽水耐腐蝕性差。

【符號說明】

【0068】

10、10A、10B	電鍍線棒材
1	基材
2	表面處理塗膜
3	混合層
21	最下層金屬層
22	金屬層(塗覆金屬層)



201837240

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電鍍線棒材及其製造方法，及使用其形成的電纜、電線、線圈及彈簧構件

【中文】

關於本發明的電鍍線棒材(10)，其具備：由鋁或鋁合金所組成的基材(1)；及由1層以上的金屬層所構成，且塗覆該基材(1)的表面處理塗膜(2)。上述1層以上的金屬層之中，形成在上述基材(1)的金屬層的最下層金屬層(21)，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金。在上述基材(1)與上述表面處理塗膜(2)的界面，存在含有上述基材(1)中的金屬成分、上述表面處理塗膜中的金屬成分及氧成分的混合層(3)。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 基材
- 2 表面處理塗膜
- 3 混合層
- 10、10A 電鍍線棒材
- 21 最下層金屬層
- 22 金屬層(塗覆金屬層)

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種電鍍線棒材，其係具有：由鋁或鋁合金所組成的基材；及由1層以上的金屬層所構成且塗覆該基材的表面處理塗膜塗膜的電鍍線棒材，

上述1層以上的金屬層之中，形成在上述基材的金屬層之最下層金屬層，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金；

在上述基材與上述表面處理塗膜的界面，存在含有上述基材中的金屬成分、上述表面處理塗膜中的金屬成分及氧成分之混合層。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的電鍍線棒材，其中上述混合層的平均厚度，以上述電鍍線棒材的垂直剖面測定，為1.00nm以上且40nm以下的範圍。

【第3項】 如申請專利範圍第1或2項所述的電鍍線棒材，其中在上述電鍍線棒材的剖面觀察中，使用SETM-EDX從上述基材側到上述表面處理塗膜側進行線分析，在所得之上述電鍍線棒材的各成分的檢測強度分布中，

上述表面處理塗膜2的主要成分的檢測強度相對於上述基材的主要成分的檢測強度為0.5倍以上且2.0倍以下，且氧的檢測強度在上述基材的主要成分與上述表面處理塗膜的主要成分的檢測強度之和為10%以上的範圍向電鍍塗膜層積方向的垂直長度，為1.00nm以上且40nm以下的範圍。

【第4項】 如申請專利範圍第1至3項之任一項所述的電鍍線棒材，其中上述最下層金屬層的厚度為0.05 μm 以上且未滿2.0 μm 。

【第5項】 如申請專利範圍第1至4項之任何一項所述的電鍍線棒材，其中上述表面處理塗膜，具有上述最下層金屬層，與形成在該最下層金屬層上之1層以上的金屬層，該1層以上的金屬層，係選自由鎳、鎳合金、鈷、鈷合金、鐵、鐵合金、銅、銅合金、錫、錫合金、銀、銀合金、金、金合金、鉑、鉑合金、

銻、銻合金、鈮、鈮合金、銻、銻合金、鈮及鈮合金之群組之任1種所形成。

【第6項】 如申請專利範圍第5項所述的電鍍線棒材，其中上述1層以上的金屬層，係2層以上的金屬層。

【第7項】 一種電鍍線棒材的製造方法，其係申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材的製造方法，其包含使用活性處理液，並將上述基材的表面，以活性處理液中的溶存氧濃度為3ppm以上且100ppm以下，並以處理溫度10~60°C，電流密度0.05~20A/dm²及處理時間0.5~150秒處理之表面活性化處理步驟；其中上述活性處理液包含：

(i)選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸、氫溴酸、氫碘酸、醋酸及草酸之中的1個以上的酸溶液的合計為10~500mL/L；及

(ii)選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、碘化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的鎳化合物(換算成鎳的金屬份0.1~500g/L)，或者選自由硫酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷、溴化鈷、碘化鈷及磺胺酸鈷所組成之群組的鈷化合物(換算成鈷的金屬份0.1~500g/L)。

【第8項】 一種電纜，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

【第9項】 一種電線，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

【第10項】 一種線圈，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

【第11項】 一種彈簧構件，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

(1) 一種電鍍線棒材，其具有：由鋁或鋁合金所組成的基材；及由1層以上的金屬層所構成，且塗覆該基材的表面處理塗膜的電鍍線棒材，上述1層以上的金屬層之中，形成在上述基材的金屬層之最下層金屬層，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金；在上述基材與上述表面處理塗膜的界面，存在含有上述基材中的金屬成分、上述表面處理塗膜中的金屬成分、及氧成分的混合層。

(2) 如(1)所述的電鍍線棒材，其中上述混合層的平均厚度，以上述電鍍線棒材的垂直剖面測定，為1.00nm以上，40nm以下的範圍。

(3) 如(1)或(2)所述的電鍍線棒材，其中在上述電鍍線棒材的剖面觀察中，使用STEM-EDX從上述基材側到上述表面處理塗膜側進行線分析，在所得上述電鍍線棒材的各成分的檢測強度分布中，

上述表面處理塗膜的主要成分的檢測強度相對於上述基材的主要成分的檢測強度為0.5倍以上，2.0倍以下，且氧的檢測強度在上述基材的主要成分與上述表面處理塗膜的主要成分的感測強度之和為10%以上的範圍向電鍍塗膜層積方向的垂直長度，為1.00nm以上且40nm以下的範圍。

(4) 如(1)~(3)之任一項所述的電鍍線棒材，其中上述最下層金屬層的厚度為0.05 μm 以上且未滿2.0 μm 。

(5) 如(1)~(3)之任一項所述的電鍍線棒材，其中上述表面處理塗膜，具有上述最下層金屬層，與形成在該最下層金屬層上之1層以上的金屬層，該1層以上的金屬層，係選自由鎳、鎳合金、鈷、鈷合金、鐵、鐵合金、銅、銅合金、錫、錫合金、銀、銀合金、金、金合金、鉑、鉑合金、銻、銻合金、鈮、鈮合金、鈹、鈹合金、鈾及鈾合金之群組之任一種所形成。

(6) 如(5)所述的電鍍線棒材，其中上述1層以上的金屬層，係2層以上的金屬層。

(7) 一種電鍍線棒材的製造方法，其係上述(1)~(6)之任一項所述的電鍍線棒

「線材」係指包裝外形係捲成線圈狀，所謂「棒材」係指包裝外形沒有捲繞的意思。再者，以下為了容易說明，垂直於線棒材的長邊方向的徑，無論線材及棒材，總稱為「線徑」。此外，在本發明中，線棒材線徑，以0.3~3.0mm為佳，以0.5~1.0mm為更佳。再者，線棒材的形狀，包含圓形、平角等的形狀，並無特別限定。

【0017】 (基材)

基材1係由鋁或鋁合金所組成。在此，所謂鋁，係指含有99質量%以上的鋁。此外，鋁合金係指含有50質量%以上的鋁，Al以外的添加元素，例如，可進一步含有Si、Fe、Mn、Cu、Ni、Cr等，其餘是不可避免的雜質。所謂不可避免的雜質，係指在製造步驟中，不可避免地混入且不會對特性造成影響的微量成分。基材的種類並無特別限定，可舉例如：JIS H4000:2014所規定的A1070、A1100等的1000系的鋁、A3003等的3000系合金、A5005、A5052等的5000系合金、A6061、A6063等的6000系合金、A7075等的7000系合金、A8021、A8079等的8000系合金。此外，基材1，亦可使用國際公開第2018/012481號及國際公開第2018/012482號所述的鋁線或鋁合金線。

【0018】 (表面處理塗膜)

表面處理塗膜2，係1層以上的金屬層，在圖1(A)中係以1層的金屬層21所構成，並形成在基材1上。在此，表面處理塗膜2，由於有以1層的金屬層所構成之情形，及以2層以上的金屬層所構成之情形，故無論是以1層所構成之情形及以2層以上所構成之情形的任一種，在本發明中，將形成在基材1上之(1層的)金屬層21稱為「最下層金屬層」。再者，圖1(A)所示之電鍍線棒材10，由於僅以形成在基材1上之金屬層的1層所構成，故該金屬層21係最下層金屬層。

【0019】 最下層金屬層21，係由鎳(Ni)、鎳合金、鈷(Co)或鈷合金所構成的金屬層。最下層金屬層21的較佳厚度，若考慮彎曲加工性，則以0.05 μ m以上且未

滿 $2.0\mu\text{m}$ 為佳，以 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.5\mu\text{m}$ 以下為較佳，以 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下為更佳。

【0020】 此外，表面處理塗膜2，亦可如圖1(B)所示，以最下層金屬層21，與形成在最下層金屬層21上之1層以上的金屬層22(例如各種功能電鍍層等)所構成。

【0021】 形成在最下層金屬層21上的1層以上的金屬層22，可舉例如：從鎳(Ni)、鎳合金、鈷(Co)、鈷合金、鐵(Fe)、鐵合金、銅(Cu)、銅合金、錫(Sn)、錫合金、銀(Ag)、銀合金、金(Au)、金合金、鉑(Pt)、鉑合金、銠(Rh)、銠合金、鈳(Ru)、鈳合金、銱(Ir)、銱合金、鈀(Pd)及鈀合金之中，依照所期望的特性賦予目的而適當選擇之由金屬或合金所構成之金屬層。例如，在最下層金屬層21上，形成1層或2層以上的金屬層22時，在已進行後述表面活化處理步驟的基材1上，形成由鎳、鎳合金、鈷或鈷合金所構成的最下層金屬層21。之後，藉由在最下層金屬層21上，形成1層或2層以上之金屬層作為用以賦予電鍍線棒材10的各個元件之所需功能的塗覆層，能夠得到長期可靠度優良的電鍍線棒材(鍍材)10，其中金屬層係選自由(與最下層金屬層21不同的組成)鎳、鎳合金、鈷、鈷合金、鐵、鐵合金、銅、銅合金、錫、錫合金、銀、銀合金、金、金合金、鉑、鉑合金、銠、銠合金、鈳、鈳合金、銱、銱合金、鈀及鈀合金中之金屬或合金所構成。特別地，表面處理塗膜2較佳為具有以提升對基材1的耐熱剝離性等目的所形成的最下層金屬層21；及至少包含作為賦予功能的塗覆層之金屬層22之2層以上的金屬層21、22。以最下層金屬層21與金屬層22所構成的表面處理塗膜2，可舉例如，將鎳層形成在基材1上作為最下層金屬層21之後，將作為賦予功能的金屬層22之焊錫濕潤性良好的金鍍層22進一步形成在最下層金屬層21上之表面處理塗膜2。藉由在最下層金屬層21上形成金屬層22，可提供焊錫濕潤性優良的電鍍線棒材(鍍材)10A。此外，金屬層21、22的形成方法，並無特別限定，惟以濕式鍍覆法進行為佳。

加工性均為合格水準。此外，混合層3的平均厚度為1.00nm以上且40nm以下的範圍之發明例1~27、30~31中，耐熱剝離性亦優良，特別是發明例3~5、7~27、30~31中，顯示非常優良的耐熱剝離性。此外，最下層金屬層21的厚度在0.05 μm 以上且未滿2.0 μm 的發明例1~11、13~31中，彎曲加工性優良，特別是發明例1~9、13~31中，顯示非常優良的彎曲加工性。另一方面，在先前例1中，藉由對鋁系基材進行鋅酸鹽處理，由於含鋅層形成鋁系基材上，故鹽水耐腐蝕性差。

【符號說明】

【0068】

10、10A、10B	電鍍線棒材
1	基材
2	表面處理塗膜
3	混合層
21	最下層金屬層
22	金屬層(塗覆金屬層)

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種電鍍線棒材，其係具有：由鋁或鋁合金所組成的基材；及由1層以上的金屬層所構成且塗覆該基材的表面處理塗膜塗膜的電鍍線棒材，

上述1層以上的金屬層之中，形成在上述基材的金屬層之最下層金屬層，係鎳、鎳合金、鈷或鈷合金；

在上述基材與上述表面處理塗膜的界面，存在含有上述基材中的金屬成分、上述表面處理塗膜中的金屬成分及氧成分之混合層。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的電鍍線棒材，其中上述混合層的平均厚度，以上述電鍍線棒材的垂直剖面測定，為1.00nm以上且40nm以下的範圍。

【第3項】 如申請專利範圍第1或2項所述的電鍍線棒材，其中在上述電鍍線棒材的剖面觀察中，使用STEM-EDX從上述基材側到上述表面處理塗膜側進行線分析，在所得之上述電鍍線棒材的各成分的檢測強度分布中，

上述表面處理塗膜的主要成分的檢測強度相對於上述基材的主要成分的檢測強度為0.5倍以上且2.0倍以下，且氧的檢測強度在上述基材的主要成分與上述表面處理塗膜的主要成分的檢測強度之和為10%以上的範圍向電鍍塗膜層積方向的垂直長度，為1.00nm以上且40nm以下的範圍。

【第4項】 如申請專利範圍第1至3項之任一項所述的電鍍線棒材，其中上述最下層金屬層的厚度為0.05 μm 以上且未滿2.0 μm 。

【第5項】 如申請專利範圍第1至4項之任何一項所述的電鍍線棒材，其中上述表面處理塗膜，具有上述最下層金屬層，與形成在該最下層金屬層上之1層以上的金屬層，該1層以上的金屬層，係選自由鎳、鎳合金、鈷、鈷合金、鐵、鐵合金、銅、銅合金、錫、錫合金、銀、銀合金、金、金合金、鉑、鉑合金、

銻、銻合金、鈮、鈮合金、銻、銻合金、鈮及鈮合金之群組之任1種所形成。

【第6項】 如申請專利範圍第5項所述的電鍍線棒材，其中上述1層以上的金屬層，係2層以上的金屬層。

【第7項】 一種電鍍線棒材的製造方法，其係申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材的製造方法，其包含使用活性處理液，並將上述基材的表面，以活性處理液中的溶存氧濃度為3ppm以上且100ppm以下，並以處理溫度10~60°C，電流密度0.05~20A/dm²及處理時間0.5~150秒處理之表面活性化處理步驟；其中上述活性處理液包含：

(i)選自由硫酸、硝酸、鹽酸、氟酸、磷酸、氫溴酸、氫碘酸、醋酸及草酸之中的1個以上的酸溶液的合計為10~500mL/L；及

(ii)選自由硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳、溴化鎳、碘化鎳及磺胺酸鎳所組成之群組的鎳化合物(換算成鎳的金屬份0.1~500g/L)，或者選自由硫酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷、溴化鈷、碘化鈷及磺胺酸鈷所組成之群組的鈷化合物(換算成鈷的金屬份0.1~500g/L)。

【第8項】 一種電纜，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

【第9項】 一種電線，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

【第10項】 一種線圈，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。

【第11項】 一種彈簧構件，其係使用申請專利範圍第1至6項之任一項所述的電鍍線棒材所形成。