

公告本

A4

C4

申請日期	89 年 3 月 15 日
案 號	89104748
類 別	C24B 3/56

(以上各欄由本局填註)

577937

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	Zn-Mg 電鍍金屬板及其製法
	英 文	Zn-Mg electroplated metal sheet and fabrication process therefor
二、發明 人	姓 名	(1) 荒賀邦康 Araga, Kuniyasu (2) 茂博雄 Shige, Hiroo (3) 岩井正敏 Iwai, Masatoshi
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國兵庫縣加古川市金沢町一番 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内 c/o Kakogawa Works in Kobe Steel, Ltd. Kanazawa-Cho 1, Kakogawa-shi, Hyogo 675-01 37 Japan (2) 日本國兵庫縣加古川市金沢町一番 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内 c/o Kakogawa Works in Kobe Steel, Ltd Kanazawa-cho 1, Kakogawa-shi, Hyogo 675-01 37 Japan (3) 日本國兵庫縣加古川市金沢町一番 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内 c/o Kakogawa Works in Kobe Steel, Ltd. Kanazawa-Cho 1, Kakogawa-shi, Hyogo 675-01 37 Japan
	代 表 人 姓 名	(1) 水越浩士
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 神戸製鋼所股份有限公司 株式会社神戸製鋼所
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神戸市中央區脇浜町一丁目三番一八號
	代 表 人 姓 名	(1) 水越浩士

裝

訂

線

申請日期	89 年 3 月 15 日
案 號	89104748
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 渡瀬岳史 Watase, Takeshi (5) 貴答豊 Kitou, Yutaka
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本
	住、居所	(4) 日本國兵庫縣加古川市金沢町一番 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内 c/o Kakogawa Works in Kobe Steel, Ltd Kanazawa-cho 1, Kakogawa-shi, Hyogo 675-01 37 Japan (5) 日本國兵庫縣加古川市金沢町一番 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内 c/o Kakogawa Works in Kobe Steel, Ltd Kanazawa-cho 1, Kakogawa-shi, Hyogo 675-01 37 Japan
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1999 年 3 月 15 日	11-069071	☒ 有主張優先權
日本	1999 年 12 月 17 日	11-359028	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

發明之範圍

本發明係關於一種 Z n - M g 電鍍金屬板及其製法，尤其，具有優良耐腐蝕性之 Z n - M g 電鍍金屬板適合用於產業界例如建造材料、家用電化製品、汽車及其他事物，以及彼之製法。在本發明中進行電鍍用之金屬基材包括 F e 及以 F e 為主之合金，另外非 F e 金屬例如 C u 、 A l 及 T i ，以及彼之合金，其中在彼之外形並沒有特別的限制，但是任何平板及波浪板，其係最著名的，以及管子、棍子等等都可使用。以下，本發明將說明一個鋼板作為金屬基材的例子，其係一種典型的基材。

相關技藝之說明

在產業界例如建造材料、家用電化製品、汽車及其他事物，鍍 Z n 鋼板通常被用作鋼板或此類板子之耐腐蝕性媒介而關於鍍 Z n 鋼板之製法，熱蘸電鍍、電鍍及蒸氣積鍍已廣為接受。不同種類之鍍 Z n 鋼板已經根據鋅合金組成及電鍍方法被開發出來，而其中，Z n - M g 蒸氣積鍍鋼板（舉例來說，J P - A - 8 9 - 1 7 8 5 2 、 J P - A - 9 6 - 1 3 4 6 3 2 、 J P - A - 9 6 - 3 7 2 8 及 J P - A - 9 7 - 1 9 5 8 7 1 ）已知係優於耐腐蝕性者。

最近幾年，對於改良鋼板耐腐蝕性等等之要求已逐漸升高。然而有人想在鋼板上輕易地增加電鍍重量以改良彼之耐腐蝕性，成本總是隨著這樣的改良而提高因為電鍍時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (2)

間較長，或者損耗更多能量以達到更多電鍍金屬之蒸發，由此促使製造成本高升。因為蒸氣積鍍法本來就需要一個龐大的真空設備及其他配合，彼之製造成本與任何其他方法相比極高，使得附帶成本變成該方法的致命問題。再者，因為鎂係一種會昇華之金屬而且彼之蒸氣會由固體表面直接產生在蒸發之前沒有液相介入，蒸發速度在整個實耗時間必然會改變，反過來說將使得穩定控制電鍍重量並組成極為困難。除此之外，沒有已建立的適用於其連續操作之補給方法，在實際操作方面其係另一個問題。

另一方面，在熱蘸電鍍法中，因為該方法之塗層重量本來就大，如果塗層重量大於現有的狀態，將引起的麻煩例如在電鍍鋼板壓鑄成形時的表面磨損或剝落。再者，在更多熱蘸法的例子中，電鍍槽的溫度必須高於純鋅之熔點而含有 Fe 之脆弱合金層便生成於基質鋼板邊界面上，導致附帶問題因為該電鍍層在形成方法中會輕易地剝離。

再者，在 Zn-Mg 合金電鍍的例子中，如果電鍍法（使用普通水溶液）被接受，Mg 本身無法積附因為 Mg 的普通電極電動勢極低。然而，如果 Zn-Mg 合金電鍍可以利用電鍍法進行的話，該合金成份之組成物及彼之電鍍重量便能輕易地藉著適當地控制包含於電鍍溶液中金屬離子之含量、金屬離子之比例、超電勢（陰極電流密度）、電通量等等來加以控制。再者，因為電鍍過程並未涉及高溫，所以並不會發生在電鍍層及基質表面的界面上生成脆性的中間金屬化合物等等的風險並且層間黏著力也會跟著降

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (3)

低。又再者，消耗性金屬離子由陰極補給，其係可溶的，或者當不溶性陰極係使用時，可由系統外以金屬離子溶液的方式再行補充，其使得電鍍方法適合用於工業級之連續製造上。

如果該 Zn-Mg 電鍍層可以依此方法形成時，則認為該優於耐腐蝕性之鋼板可以有良好的生產力而沒有可生成性之損失。因此，已經有人促成藉由電鍍法製造 Zn-Mg 電鍍層之方法以長足之發展。

發明總結

本發明已使上述之情況產生了一道曙光而其係根據本發明之一目的提供一優於耐腐蝕性、可生成性及生產力之 Zn-Mg 電鍍板及彼之製法。

本發明之一種 Zn-Mg 合金電鍍金屬板，其達成了該目的，具有一層包含 Mg 及 Zn 之 Zn-Mg 電鍍層，該 Zn 係主要成份，生成於金屬介質材料之至少一個表面上。再者，宜含有碳成份（像有機化合物）於 Zn-Mg 電鍍層中因為耐腐蝕性會因為包含 C（碳）成份而大大地改善。

在 Zn-Mg 電鍍層中之 Mg 含量宜介於 0.08 至 40%（% 表示 wt%，此後其都以此認定來運用）之範圍內而在 Zn-Mg 電鍍層中之 C 成份以碳元素為基準則宜介於 0.01 至 10%。

根據本發明之 Zn-Mg 合金電鍍金屬層發揮優良的耐

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (4)

腐蝕性（耐紅銹斑）時，建議爲了具有耐白銹斑其電鍍層（002）面之結晶位向指數等於或小於1.0而電鍍層（001）面之結晶位向指數則等於或大於0.6。

再者，根據本發明之Zn-Mg合金電鍍金屬板經過積附在Zn-Mg電鍍層上以後已得到耐腐蝕性效果之改良，尤其對於部份塗層之不完全部份例如塗層之物理裂痕部份或彼之切割邊緣（此後簡化成邊緣）塗佈以後之效果與傳統塗佈之電鍍金屬板比較。關於塗層缺陷部份之耐腐蝕性，藉著控制電鍍層之電鍍狀態或在電鍍層及塗層之間形成一層中間層可以進一步改善耐腐蝕性方面的效果。

本發明之一種Zn-Mg合金電鍍金屬板之製法，其達到了這個目的，利用含有Zn及Mg之金屬鹽酸性水溶液外加界面活性劑來進行電鍍，其中電鍍層之結晶配向指數宜控制以提高彼之化學處理便利性。

要明白的是界面活性劑希望是非離子型或陽離子型界面活性劑而且其在酸性水溶液中之濃度宜分布於0.01至30 g/L。

關於該非離子型界面活性劑或諸多藥劑，有人建議使用一種或多種選自聚乙二醇、聚氧乙烯-烷基醚及聚氧乙烯-聚氧丙烯-烷基醚者。關於該陽離子型界面活性劑或諸多藥劑，宜使用一種或多種選自一級胺、二級胺、三級胺及四價銨鹽以及雜環化合物者，其中尤其是在該陽離子型界面活性劑的例子中，界面活性劑宜爲一種具有一個或多個苯環者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(6)

再者，在本發明中，電鍍可以在電流密度分布於 5 0 至 1 5 0 0 A / d m² 之間進行。

發明之詳細敘述

Z n -M g 合金電鍍無法藉著普通使用水為電鍍溶液之溶劑之電鍍法達到，現在其係廣泛地使用。理由在於因為普通的 M g 電極電動勢為 - 2 . 3 6 3 V，其遠低於水電解時之氫轉化電動勢，導致沒有 M g 之電解沉積。因此，至今為止有人說 M g 不可能單獨由水溶液中電解沉積出來。

平行於此一狀況，電鍍 M g 含量 3 5 w t % 或更多之 Z n -M g 合金鋼板製法已經被提出，舉例來說，J P - A . - 9 6 - 1 3 1 8 6，其中使用熔融氯化物鹽浴之電鍍係使用並且氯化物鹽浴中之氯化鋅及氯化鎂之莫耳比係經過調整。無論如何，事實上這種電鍍並未達到在金屬板上形成 Z n -M g 電鍍層之實用水平。

發明者發現 Z n -M g 合金電鍍層可以藉由電鍍法除了 Z n 及 M g 之外包含指定的有機化合物（一種非離型或陽離子型界面活性劑）於電鍍溶液中形成，結果其對於使用水溶液達到 Z n -M g 電鍍之方法的認真研究及這樣的發現產生了本發明。在研究的課題中，發明者已經得到進一步的發現藉由根據本發明電鍍法之 Z n -M g 合金電鍍層含有源於存在電解溶液中之有機化合物之碳成份作為第三元素並且本發明之 Z n -M g 合金電鍍層，其含有碳成份者，比

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(6)

藉由蒸氣積鍍法得到之 Zn-Mg 二元合金電鍍層表現出更加優越的耐腐蝕性。

要明白耐腐蝕性該詞使用於此包括似電鍍層（彼之上沒有塗佈）對紅銹斑及凹處腐蝕之耐性或對受到物理裂痕影響部份塗佈電鍍層上及塗佈鋼板邊緣上紅銹斑產生、白銹斑產生及水泡產生之耐性。

本發明 Zn-Mg 電鍍成份之組成物將會說明：如果 Mg 含量太低，將沒有感覺發揮了 Mg 添加效應而且不會感覺到與單單由 Zn 製成電鍍層之差異處，尤其在耐腐蝕性方面。因此，希望 Mg 含量係 0.08% 或更高，更佳者 0.2% 或更高而又更佳者 1% 或更高。無論如何，如果 Mg 的含量太高，可生成性便會退化。因此，Mg 含量宜為 40% 或更低，更佳者為 30% 或更低而又更佳者宜為 10% 或更低。要明白的是為何 Mg 含量越高，會導致可生成性越低，推測其會產生許多脆性的中間金屬化合物。

然而，如果碳成份含量以 C 元素為基準低於 0.01%，感覺沒有 C 成份添加之效果；在耐腐蝕性方面將不會感覺到與 Zn-Mg 二元合金之間有明顯地差異。因此，希望 C 成份以 C 元素為基準係 0.01% 或更高而更希望 0.05% 或更高。無論如何，如果 C 成份含量係 10% 或更高時，不只在電鍍層外觀會變黑，連生成於彼之上的粉末狀沉積物也是一樣，其係發生一種“燒焦表面”的現象，關聯的不只是會降低商業流通物品之價值，還會降低電鍍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

黏著性。因此，C成份含量必需為10%或更低，宜為8%或更低而更佳者5%或更低。

關於C成份含量比之測量，眾所皆知的是燃燒紅外線吸收法、螢光X射線分析法或此類方法都可使用。舉例來說，使用前者時，電鍍層先溶於適當濃度（宜為大約3至大約10%）之硫酸溶液或者此類溶液中，接著包含於溶液中的碳含量被測量以測定該電鍍層之C成份比。雖然知道後者螢光X射線分析是非破壞性的測量，但是當鋼板用作基材時包含於鋼板中之C成份的影響還是必需要做校正。若慮及不便性將伴隨著測量靈敏度而生，則建議使用燃燒紅外線吸收法。

如上之所述，在本發明中，極優良的耐腐蝕性，其無法單單藉著添加 Mg 或 C 達到，但可以藉由 Mg 及 C 聯合產生之加成效應效應達到。

再者，除了 Mg 及 C 之外最需要的組成元素 Zn，不同種類之金屬元素，例如 Ni、Co、Fe、Mn 及其他元素，還有，氧化物，例如 SiO₂、Al₂O₃ 及其他者都可以添加，單獨地或聯合形成一種共融混合物，由改良可生成性、可塗佈性、可化學處理性及可焊性的觀點，以及對抗黑化性及耐腐蝕性來看。

然在本發明中，因為優於耐腐蝕性等等，電鍍層可以似電鍍態使用而沒有上塗層，無庸置疑地許多化學處理及塗層可以作用於電鍍金屬材料上以預期不同種類之特性例如耐腐蝕性、物理裂痕耐性、耐指紋性、可生成性等等之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(8)

進一步改善，其係現實需求中實際使用時之需求。關於這種化學處理之具體實施例，可說得出的：鉻酸鹽處理、磷酸鹽處理、清潔薄膜處理及其他通常使用者。

更詳細地說，像鉻酸鹽處理之代表方法，舉例如下：反應性鉻酸鹽處理、塗佈鉻酸鹽處理、電解鉻酸鹽處理及其他者，而較適於接受之鉻酸鹽處理其處理溶液包括以

C r 化合物當作主要成份而且還有，如果需要的話，不同種類之活化劑，舉例來說不同種之氧化物，例如矽石及有機矽烷化合物，而且還有，磷酸、硝酸、氟化物、矽氟化物及其他化合物以改善品質例如耐腐蝕性、物理裂痕耐性及抗黑化性。

再者，在薄清潔膜塗佈之例子中，其中清潔膜主要由有機樹脂製成，處理溶液可能是一物其主要成份係一種有機樹脂成份，例如環氧樹脂、聚酯樹脂、聚氨基甲酸樹脂、含乙烯不飽和羧酸當作可聚合成份之乙烯共聚合物、聚乙烯樹脂、聚醯胺樹脂或氟碳樹脂，或者換過來說，當需求提高時，為了改良品質，例如耐腐蝕性、潤滑能力、物理裂痕耐性、可生成性、可焊性、電解沉積—可塗佈性及塗佈黏著力，舉實例有一種處理液可用於該塗層者包含，除了上述的有機樹脂成份之外，不同種類之氧化物粉末例如矽石、無機顏料例如不同種類之磷酸鹽、顆粒蠟、有機矽烷化合物及環烷酸鹽。

在薄清潔膜塗層之例子中，其中該清潔膜主要由無機材料製戶，處理液可以是一物其主要成份係矽酸鹽例如矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

酸鈉、矽酸鉀及矽酸鋰，或換過來說，當需求提高時，爲了改良品質例如成膜性、耐腐蝕性、潤滑能力、物理裂痕耐性、可生成性、可焊性、電解沉積—可塗佈性及塗佈黏著力，舉實例有一種處理液可用於該塗層者包含，除了上述的矽酸鹽之外，不同種類之氧化物粉末例如膠狀矽石、無機顏料例如不同種類之磷酸鹽、顆粒蠟、無機化合物等等。

再者，在塗層施於電鍍層上或化學處理膜上的例子中，塗層可能是單層、兩層（底層及頂層）或三層，選擇其中任一者都沒問題。塗層組成物種類及適用於家用電化製品、組成材料、汽車及其他事物其他可以用於該被覆塗層者並沒有特別限制：舉實例可以是塗層組成物例如丙烯酸樹脂爲主、三聚氰胺醇酸樹脂爲主、聚酯樹脂爲主、環氧樹脂爲主、聚氯乙烯爲主（膠質溶液）、氟碳樹脂爲主、聚氨基甲酸樹脂爲主及聚醯胺爲主，另外，不同種類之改質及彼之混合物。再者，如果需要的話，爲調整色調之目的、顯現出如設計之有效外觀、可生成性之改良或此類事物，眾所皆知的添加物例如顏料、去光劑、蠟等等都可接受。

本發明之塗佈方法選擇上沒有特別限制只要發明之塗料厚度得以確保。舉例來說，可舉實例眾所皆知的方法例如刮條塗佈法、滾輪塗佈法、噴霧法、靜電塗佈法、捲簾流動塗佈法、浸染法及電解沉積塗佈法（陽離子電解沉積塗佈法及陰離子電解沉積塗佈法）還有在雙層塗層的例子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

中，可以聯合各方法而不會產生問題。再者，對硬化／交聯之方法並沒有特定限制，而其能夠選擇性地接受以適於塗佈組成物之使用；眾所皆知的硬化／交聯方法可以選擇適合者：紫外線硬化／交聯法、電子束硬化／交聯法及室溫硬化／交聯法。

Zn-Mg-C 複合合金電鍍之塗層重量根據本發明對其並沒有特定限制。然而，如果塗層重量低於 $2 \text{ g} / \text{m}^2$ 時，似電鍍態下之耐腐蝕性係差的，希望在 $2 \text{ g} / \text{m}^2$ 或更重而且更希望在 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 或更重。在一例子中使用時一層或多層塗膜係生成於電鍍層表面上，塗層重量 $0.5 \text{ g} / \text{m}^2$ 或更高才足以在邊緣發揮耐腐蝕性。相對於此，在塗層重量高到超過 $100 \text{ g} / \text{m}^2$ 之例子中，可生成性及可焊性將會發生問題，除此之外，將產生不良的成本效率。因此，必需設定塗層重量為 $100 \text{ g} / \text{m}^2$ 或更低。尤其，在一例中一層或多層塗膜係形成為電鍍層之上層時，塗層重量建議為 $40 \text{ g} / \text{m}^2$ 或更低。再者，電鍍只施於金屬板表面必需的部份當作基材：只有一個表面可以施以電鍍或是兩個表面同時施加。

化學處理膜可以單獨形成或者依目的以不同方法組合。化學處理膜較佳的塗層重量通常選在 5 至 $300 \text{ mg} / \text{m}^2$ 的範圍內不只為了達到改良耐腐蝕性及其他有效運用之處的效果，還可以考慮到成本效率，再者，無機或有機膜之較佳塗佈重量通常選在厚度 0.05 至 $20 \mu\text{m}$ 的範圍內，為了相似於上述之理由。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(1)

形成於 $Zn-Mg$ 有機複合材料電鍍層上之塗料厚度係設定於 $1\mu m$ 至 $200\mu m$ 之範圍內，包含兩個極限在內，而且宜在 $3\mu m$ 至 $100\mu m$ 之範圍內，兩個極都包含在內。如果塗料厚度低於 $1\mu m$ ，不只改良物理裂痕部份內及邊緣上之耐腐蝕性效果不足，還有改良可生成性之效果也無法充分作用。再者，即使塗料厚度超過 $200\mu m$ ，不單單改良物理裂痕部份內及邊緣上之耐腐蝕性效果達到飽和而且還會造成成本提高。

再者，用於本發明之表面處理板中之基材係用於建造材料、家用電化製品、汽車等等之主要之各種冷軋鋼板。無論如何，可以選擇熱軋鋼板及鋼板例如配合各種用途之鋁板以外的金屬板。

接著，詳細的說明將以一個 $Zn-Mg-C$ 複合鋅齊合金電鍍之方法來實現：藉由電鍍法形成 $Zn-Mg$ 電鍍膜可以發現例如非離型或／及陽離子型界面活性劑係加至電鍍溶液中，其中水係用作溶劑，與 Zn 及 Mg 之鹽類混在一起。界面活性劑不只是絕對必要以電解沉積 Mg 將彼自身與各種金屬電解沉積於電鍍層中以發揮出本發明優良的耐腐蝕性。然而為何 Mg ，已經說過不可能電解沉積，在研究之下卻仍然可以電解沉積，雖然評估如此，原因解釋如下：也就是，已添加之界面活性劑遮蔽了水之電解反應（氫之還原過程被吸附在陰極界面之界面活性劑遮蔽）而且大大地極化了氫演化之過電壓，結果陰極表面電動勢達到 Mg 之沉積電動勢。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (12)

非離子及陽離子型界面活性劑可以單獨或聯合添加。利用兩種界面活性劑其中任何一種，如果在電鍍溶液中之含量低於 0.1 g/L 時，無論本發明之 $M \text{ g}$ 含量或 C 成份含量都無法達到，因此，含量必需為 0.1 g/L 或更高，宜為 0.2 g/L 或更高而更佳者 0.4 g/L 或更高。另一方面，即使界面活性劑以超過 30 g/L 之含量添加， $M \text{ g}$ 電解沉積效應不只是飽和還會產生燃燒表面現象。因而，含量必需為 30 g/L 或更低，宜為 20 g/L 或更低而更佳者為 15 g/L 或更低。

然而本發明之界面活性劑並沒有特定限制，只要該藥劑係非離子或陽離子型界面活性劑，以下之化合物宜當作非離子型界面活性劑：舉例來說，分子量 200 至

20000 之聚乙二醇、以 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (其中 R 係 C_8H_{17} 或 C_9H_{19} 而 n 則係 2 至 30) 表示之聚氧乙烯-烷基苯基醚、以 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (其中 n 係 4 至 30) 表示之聚氧乙烯烷基醚及以

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 、

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_l\text{H}$ (其中 $n:m$ 係 1:5 至 200) 表示之聚氧乙烯-聚氧丙烯-烷基醚。

關於陽離子型界面活性劑，可舉實例如下：一級胺、二級胺、三級胺及四級銨鹽，以及雜環化合物。關於一級胺類，可舉實例如下：脂肪族一級胺類例如 $R-\text{H}_2$ 表示之胺類其包括乙胺、丙胺及十二胺，或芳香族胺類例如苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、苯甲基苯胺、 α -萘胺及 β -萘胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

。關於二級胺類，可舉實例如下：脂肪族二級胺類，例如 $R-NH-R$ 表示之胺類其包括二甲胺、二丙胺及二異丙胺或芳香族胺類例如甲基苯胺、乙基苯胺、二苯甲基苯胺及二苯胺。再者，關於三級胺類，可舉實例如下：脂肪族三級胺類例如 $R R R N$ 表示之胺類其包括三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺及三戊胺，或芳香族胺類例如二甲基苯胺、二乙基苯胺、三苯甲胺、三苯胺及二甲基苯甲胺。關於雜環化合物，可舉實例如下：舉例來說，五元環化合物例如氮雜茂及三氮雜茂；六元環化合物其中每個環中都包含一個氮原子例如吡啶；六元環化合物其中每個環中都包含兩個氮原子例如咪唑、嘧啶及胸腺嘧啶；六元環化合物其中每個環中都包含三個氮原子例如三氮雜茂；利用異原子環與苯環例如引朵、喹啉、經苯並噁唑苯並噻唑及苯並三唑濃縮得到之化合物；利用異原子環例如嘌呤、蝶啶、氮雜二環庚烷濃縮得到之化合物；多元環化合物例如六甲撐四胺；或彼之衍生物。再者，關於利用鹵化烷與三級胺之反應得到之四級銨鹽，可舉實例如下：舉例來說，鹵化烷基三甲基銨類例如氯化十八烷基三甲基銨、溴化十八烷基三甲基銨及氯化十二烷基三甲基銨；烷基二甲基苯甲基銨鹽類例如氯化十二烷基二甲基苯甲基銨及氯化十八烷基二甲基苯甲基銨；鹵化烷基三（聚氧乙烯）銨類例如氯化三五氧乙烯十八烷基銨及氯化三五氧乙烯十二烷基銨；或關於以 4 個基團附於氮原子形式之化合物，其係利用鹵化烷與異環化合物之反應得到，可舉實例如下：舉例來說，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

鹵化吡啶例如氯化吡啶；以及鹵化烷基甲基吡啶例如氯化丁基甲基吡啶。在上述陽離子型界面活性劑之間，以包含一個或更多碳環之化合物者更佳。

再者，關於電鍍溶液，可以稱為一種酸浴（舉例來說，硫酸鹽浴及氯鹽浴）。Zn及Mg可以摻入想要組成之鍍膜中的用量加至電鍍溶液當作硫酸鹽、氯鹽、醋酸鹽、碳酸鹽等等之金屬離子。再者，電鍍溶液之pH值無法指定，考量流動效率及燃燒表面現象，pH值宜調整至0.1至2.0之範圍內。要明白導電輔助物例如 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、KCl及NaCl都可以加至電鍍溶液沒有問題，藉由提高電鍍溶液之導電度以降低能量損耗。

再者，陰極電流密度（此後單化以電流密度表示）尤其係介於50至1500 A/dm²之範圍內作為必需電鍍條件。因為，改變電流密度就是改變陰極表面電動勢，因此根據本發明之基本特徵控制電流密度至適當值以便得到接近Mg沉積電動勢之陰極表面電動勢。也就是說，如果電流密度低於50 A/dm²，則即使添加了本發明之非離子型／或及陽離子型界面活性劑也無法電解沉積得預估量之Mg。相對於此，如果電流密度超過1500 A/dm²，金屬離子補給至陰極表面之速度將變得延遲，其反過來將輕易地造成燃燒表面現象。同樣地，電鍍電壓提高將伴隨能源消耗之增加，因而必然伴隨不良的成本效率。因此，電流宜調整於70至1000 A/dm²之範圍內而更佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (15)

者介於 100 至 $800 \text{ A} / \text{dm}^2$ 之間。

其他的電鍍條件，舉例來說，電鍍溶液溫度及相對流速並沒有特別限制能夠適切地改變只要沒有缺陷例如燃燒表面發生。舉例來說，本發明之效果在電鍍溶液溫度介於 30 至 70°C 之間以及相對流速介於 0.3 至 $5 \text{ m} / \text{s}$ 之間之電鍍條件下係固定的。相對流速該詞係考慮溶液之流動方向及鋼板其係一種基材之移行方向液體流動及鋼板移行之間的速度差異。

再者，對於電鍍法之詳細步驟並沒有特別限制，但是電鍍基材可能預處理例如脫脂、醃漬等等，接著在電鍍電池中接受電鍍，依普通方法垂直或水平擺放。關於電鍍法，可以運用眾所皆知的方法例如直接電流（固定電流）電鍍，脈衝電鍍法或此類方法。

要明白既然本發明採用使用水溶液之電鍍法，該過程其假設處於高溫（最高溫度係水之沸點）中將不再出現任何東西，因此根據本發明之電鍍金屬板將不會有風險其電鍍金屬板產生脆性合金層於電鍍層及基質金屬材料之界面間因此降低層間鍵結力，利用該結果便可以發揮優良的可生成性。再者，在本發明中，因為 Mg 係出現於水溶液中作為離子， Zn 及 Mg 之間用量之離子比可以輕易地伴隨著此而改變，電鍍層中之 Mg 含量比可以控制至任何想要的值，除了這個優點之外，消耗性金屬離子可以輕易地以水溶液形式補給。

藉由上述方法得到之 $\text{Zn}-\text{Mg}-\text{C}$ 電鍍金屬板係優於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (16)

耐腐蝕性、可生成性及生產力。要明白的是 $Zn-Mg-C$ 所發揮之優良耐腐蝕性係以中性鹽噴霧試驗按照紅銹產生之實耗時間來評估。在中性鹽噴霧試驗中的 $Zn-Mg-C$ 要平坦，時間從鹽類噴霧試驗開始算，電鍍層之腐蝕將緊隨著鹽類噴霧試驗開始，直到白銹產生於電鍍層上為止，白銹係特徵性地生成於鍍鋅層上之腐蝕產物，係數個小時或更短，相似於其他鍍鋅之例子。因此，又為了確認對白銹之優良耐腐蝕性，建議在電鍍層表面上形成一張化學處理膜，藉由進行相似於鍍鋅金屬板之例子中的化學處理。

關於該化學處理，可稱做是一種鉻酸鹽處理、磷酸鹽處理及薄清潔膜塗佈，對於控制任何處理中電鍍層之結晶配方極為重要，因為化學處理將大大地改變電鍍層之結晶配向。具體的話，電鍍層之 (002) 面之結晶配向指數希望控制至 1.0 或更低而且電鍍層之 (001) 面之結晶配向指數希望控制至 0.6 或更高。

現在，將說明 $Zn-Mg-C$ 複合合金電鍍層之晶體結構。X 射線繞射施於本發明之 $Zn-Mg-C$ 複合合金電鍍層的結果，發現電鍍層之晶體結構受到 η 相 Zn 所控制，與 Mg 含量比及 C 成份含量比無關另外還觀察到，部份之 X 射線繞射光譜中，光譜峰推測由鎂之氧化物或氫氧化物所貢獻與 $Zn-Mg$ 中間金屬化合物所貢獻一起構成。

因此，發明者以下面的方法算出主要 η 相 Zn 之結晶面之結晶配向指數：

(1) η 相 Zn 每一個結晶面 (hkl) 之 $T.O.K$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

繞射光譜峰之強度係藉由 X 射線繞射測量以 $I(hkl)$ 表示。

(2) 接著，當使用的是標準鋅粉時，每一個結晶面 (hkl) 之 T.O.K. 繞射光譜峰之強度係以 $I_s(hkl)$ 表示，其中字尾 s 代表標準物。

(3) 由強度值，Zn-Mg-C 複合合金膜之結晶配向指數 $I_{co}(hkl)$ 係藉由以下表示法定義之，其中字尾 co 表示結晶配向：

$$I_{co}(hkl) = \frac{I(hkl)/[I(002)+I(100)+I(101)+I(102)+I(103)+I(110)]}{I_s(hkl)/[I_s(002)+I_s(100)+I_s(101)+I_s(102)+I_s(103)+I_s(110)]}$$

要明白 η 相 Zn 之外的那些光譜峰有機會在 Zn-Mg-C 複合電鍍層之繞射光譜部份看到， η 相 Zn 之外的那些繞射峰在計算結晶配向指數時被忽略了會影響彼使計算結果變小。計算只以 η 相 Zn 之 (002) 、 (100) 、 (101) 、 (102) 、 (103) 及 (110) 平面之主要光譜峰進行。

舉例來說，鉻酸鹽處理之反應性尤其與上述方法測量之 η 相 Zn 之結晶面 (002) 之配向指數有一個接近的關係而且鉻酸鹽處理之反應性係良於 $I_{co}(002) \leq 1.0$ 之例子中。另外，該反應性與 (100) 平面存在一種關係而且在鉻酸鹽處理中該反應性在 $I_{co} \geq 0.6$ 之例子中更好。推測理由在於 η 相 Zn 之該 (002) 平面具有一個低反應性因為在 η 相 Zn 之 (002) 面上排列緊密故被酸溶解係難於發生：該 (002) 面之結晶配向指數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

係高的而且該 (0 0 2) 面在鋼板上之電鍍層較佔優勢因為電鍍層與主要結晶配向 (0 0 2) 之反應性在鉻酸鹽處理時係惡化。再者，同樣的，有人認為因為 η 相 Zn 之 (1 0 0) 面係一個垂宜於緊密排列面之平面，當順著此平面定位之電鍍層生成於鋼板上時，鉻酸鹽可處理性係因為沒有 (0 0 2) 面其係緊密排列於鋼板之電鍍層中者之出現而改善。

然而上面已經對鉻酸鹽處理其係一種典型用於鋅之處理者做了化學處理說明，符合上述條件之配向之 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層（此後以配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層表示）之反應性在鉻酸鹽處理以外之處理中也可獲得改善，例如磷酸鹽處理、矽酸鹽處理或所謂非鉻酸鹽處理，其中使用了鈦化合物或鋯化合物。舉例來說，在磷酸鹽處理之例子中，緊密排列的磷酸鹽晶體長在配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層上，因此，塗佈之後的塗料黏著力及耐腐蝕性將變更好。再者，在矽酸鹽處理之例子中，其中處理通常藉由塗佈來作用，在配向 Zn-Mg-C 複合電鍍層上，可獲得比在不符合上述條件之無配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層（此後以無配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層表示）上更好的白銹耐性因為塗佈的矽酸鹽透過與電鍍層之反應建造了一張堅固的、硬的膜，即使該無配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層具有相同的矽酸鹽膜塗佈重量。再者，在利用鈦化合物及鋯化合物之例子中也一樣，塗在該配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層上之鈦化合物及鋯化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (19)

合物隨即反應，結果得到良好的白銹耐性。

除此之外，有人建議清潔膜厚度達到 $1\ \mu\text{m}$ 之量級係進一步塗到以上述化學處理方式處理之表面上，也就是建議所謂的薄清潔膜處理。且樣在此例中，薄清潔膜處理比起在無配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層上，在配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層上將得到良好的白銹耐性。

再者，即使在上述化學處理之後仍然能夠進行普通塗佈。該配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層在其上經過上述化學處理之後進行普通塗佈者比起無配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層，顯出良好的塗料黏著力以及良好的塗佈後耐腐蝕性。關於普通塗佈之種類，較耳熟能詳的：用於汽車之三層塗裝式塗佈其包括陽離子電解沉積塗佈、表面塗佈、潤飾塗佈；烘培塗料例如丙烯酸基為主或三聚氰氨為主用於家用電化製品，環氧基為主的底層，及盤繞塗佈例如聚酯為主之頂層，另外，粉末塗佈、富鋅底層及其他的。

然後，將對本發明指定之結晶面配向 Zn-Mg-C 複合合金電鍍用方法做個詳細的說明。

爲了清楚了解 Zn-Mg-C 複合合金電鍍，非離子或／及陽離子型界面活性劑係與 Zn 及 Mg 之鹽類一起溶解於電鍍溶液其中水係溶劑。界面活性劑，其對於 Mg 之電解沉積係不可或缺的，係與金屬一起電解沉積於電鍍層中，而且對於本發明之優良耐腐蝕性之發揮，其係如上述的一樣，係有效的。

除了上述條件之外，考慮電鍍溶液之流動速率時另一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

個要求係爲了得到具有 $I_{c0}(002) \leq 1.0$ 及 $I_{c0}(100) \geq 0.6$ 指定面配向之 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層。

在電鍍之例子中，電鍍層之組成及晶體結構深深地受到離子補給到電鍍邊界面所影響，其視電鍍溶液之流動速率而定。在 Zn-Mg-C 複合合金電鍍之例子中，當流動速率減緩了， $I_{c0}(002)$ 將會減少，而 $I_{c0}(100)$ 則增加，因而化學處理中的反應性增加。

無論如何，當電鍍溶液之流動速率減緩時，離子補給到電鍍表面便少了。當離子補給不再與電流密度有關時，電鍍之普通晶體生長將因爲水之電解而難於進行而且隨著水解電鍍表面之 pH 值將會增加，其造成具有不良黏著力之灰色電鍍層（所謂的燃燒表面）產生。在一例中其中電鍍溶液之組成、浴溫及陰極電流密度係固定的，如果流動速率小於某一數值，燃燒表面將發生。當流動速率係所謂的燃燒表面臨界流動速率（ V_b ）時，Zn-Mg-C 複合合金電鍍中電鍍溶液之流動速率（ V ）基本上係 $V > V_b$ 。另一方面，當 V 增加時， $I_{c0}(002)$ 增加而 $I_{c0}(100)$ 降低。因此，如果 V 超過大約 V_b 之三倍時，Zn-Mg-C 複合合金電鍍層之結晶配向指數將有機會落於本發明之範圍之外。因此，結晶配向指數在本發明範圍內之 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層可以藉著控制 V/V_b 在 1 至 3 之範圍內，只有上限包括在內，來製造。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (21)

再者，根據本發明之物理裂痕耐性中及邊緣上之耐腐蝕性，以及塗佈過之 $Zn-Mg-C$ 複合金電鍍金屬板之可生成性係藉由某種塗料形成一指定厚度而改良。理由並不清楚，但推測如下：解釋塗佈過之鍍鋅鋼板之例子中耐腐蝕性之改善效應，有人說腐蝕現象發生於塗料膜下開始產生塗料部份之物理裂痕隨著陽極反應而成長，其中鍍 Zn 層係溶解變成處於膜腐蝕之導引邊緣。在腐蝕之導引邊緣中， Zn^{2+} 透過 Zn 之溶解製造者係進一步由 Zn^{2+} 之水解轉變成 $Zn(OH)_2$ 及 H^+ 離子。既然 pH 值由於 H^+ 離子之產生而降低， Zn 之溶解進一步成長，其最後造成塗料在初步階段便大規模產生氣泡。然而，在本發明之例子中其中 Mg ，其係一種鹼土金屬，係以金屬、氫氧化物或氧化物狀態包含於電鍍層中，推測在塗料下腐蝕導引邊緣處之 pH 值降低深受溶解的 Mg^{+2} 離子所抑制而且因而電鍍層之溶解反應被延遲了，反過來說導致物理裂痕部份中及邊緣上之優異耐腐蝕性（對塗料氣泡之耐性）。再者，推測 Mg^{+2} 離子有一個功能可以安定 Zn 之腐蝕產物，藉而，一種安定的、緊密排列的腐蝕產物層係生成於曝露部份其包含物理裂痕部份及邊緣，其導致對 Zn 白銹及 Fe 紅銹產生之極大限制之可能性。除此之外，因為摻入本發明之電鍍層之 C 源於不同種類之界面活性劑其係加入如後所述之電鍍浴， C 與施用於電鍍層上之塗料有高親和力並且負責在電鍍層及塗料之間產生堅固的黏著力。由上述功能及實行之結果，推測極優良的耐腐蝕性係確認存在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

於塗佈的、電鍍層之物理裂痕中及邊緣上。

關於可生成性，推測生成於電鍍層上之塗層具有重要的角色。也就是說，因為富於延展性之塗料在加工中即使極大的規模都不會產生基材之破裂，可以想像如果電鍍層之剝離由於基材及電鍍層之間不良的黏著而發生，電鍍層仍然可以保持其原狀。

塗佈的 Zn-Mg-有機材料複合金電鍍層之物理裂痕部份中及邊緣上之耐腐蝕性，尤其對塗料起泡之耐性可以進一步大大地藉由沉積電鍍層於基質表面上而改善，就像分散於海中的島嶼。

原因推測如下：利用電鍍層像島嶼般的沉積，塗料係部份與電鍍層接觸而且部份與基材接觸安置。雖然電鍍層之溶解反應發生於腐蝕將導致類似於上述之邊緣，基材環繞著溶解反應在電鍍層溶解期間假定一個陰極，因此，沒有溶解發生於基材部份上。因此，與基材接觸之塗料部份係保持於健全狀況而且認定在此情況下，就整體而言塗料起泡之進展受到極度限制。

對於上述之理由，基質曝露面積比在 5 % 至 85 % 之範圍內，兩個極限包括在內，而且宜在 10 % 至 80 % 之範圍內，兩個極限包括在內。如果基質曝露面積比低於 5 %，物理裂痕部份中及邊緣上耐腐蝕性效果之改善則難以發揮。另一方面，如果基質曝露面積比高於 85 %，基材之曝露面積將太大而使得陰極耐腐蝕能力無法遍布彼之整個表面而違逆了預期的結果，有一個例子其中在物理裂痕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (23)

部份中及邊緣上塗料起泡係助長。

本發明之基質曝露面積比之測量方法在選擇上沒有特別限制，任何方法都可使用只要其能夠清楚辨識出電鍍部份及基質表面。舉例來說，以下的方法可舉為實例：一方法其中基質表面之觀察係以眾所皆知的 S E M（掃描式電子顯微鏡）來引導而電鍍層出現之區域及沒有電鍍層出現之區域係分辨由三維形狀判斷，對其施以影響分析以及；一方法其中眾所皆知的 E P M A（電子探針顯微分析）係以面分析方式作用，構成電鍍層成份其中之一元素（舉例來說 Z n）及除了該電鍍層之元素之外構成基材成份其中之一元素（舉例來說 Z n）係分析並且藉此，基材曝露區域可以輕易地分辨。由分辨容易度、可靠度及易於影像分析之觀點建議後者方法並且發明者採納這種方法測量基質曝露面積比。

再者，如果鉻酸鹽膜或磷酸鹽膜摻入當作 Z n - M g - 有機材料複合電鍍層及塗料之間的中間層，每一種積層及基材之間的黏著物，而且塗料可以增加一個步驟，結果實現耐腐蝕性及可生成性之更大幅改善。再者，因為鉻酸鹽膜及磷酸鹽膜本質係鈍性膜，膜本身之保護效應便可大大地發揮。鉻酸鹽膜之塗佈重量以金屬 C r 為基準宜介於 5 至 3 0 0 m g / m² 而更佳者以金屬 C r 為基準介於 1 0 至 2 0 0 m g / m² 之間。

再者，關於磷酸鹽處理，可舉實例：反應型磷酸鹽處理、塗佈型磷酸鹽處理及電解型磷酸鹽處理。關於生成之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (24)

薄膜，可舉實例：薄膜包括，當作主要成份時，一種或多種選自磷酸成份例如磷酸 Zn 、磷酸 Mn 、磷酸 Ca 、磷酸 Al 、磷酸 Mg 及磷酸 Fe 並且爲了改良品質例如浸水之後的塗料黏著力、物理裂痕耐性及可生成性，薄膜中可能還有，金屬元素例如 Ni 、 Mn 及 Mg 都包含在內並且另外，如果需要的話，不同的氧化物例如氧化矽及有機矽烷化合物也可能包括在內。磷酸鹽膜之塗佈重量宜介於

0.1 至 4 g/m^2 之範圍內作爲薄膜之重量而且更佳者介於 0.3 至 3 g/m^2 之範圍內。要知道對於進行表面調整處理並沒有限制其中該表面係與處理溶液其含有 Ti 膠體及 Ni 膠體作爲磷酸鹽處理之預處理者接觸放置以改良磷酸鹽處理之反應性，達到均勻處理或製成精細的磷酸鹽晶體。再者，藉由鹼、有機溶劑或此類之物進行脫脂以在上述鉻酸鹽處理等處理之前移除電鍍表面上污點時並沒有限制。

以下，具體的說明將由結構，及本發明使用實施例實行及其效果來實現。應了解說明並非企圖對本發明做任何限制，只是適當改良或彼之替代方案之實現包含於本發明之技術特徵中，全都落於本發明之範圍內。

[體系]

體系 1

以普通方法製造之 Al 污染冷軋鋼板係用作電鍍基材。 Al 污染之冷軋鋼板係脫脂並且醃漬，之後，以下面敘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (25)

述之條件利用硫酸鹽浴進行電鍍。在電鍍溶液中，氯化十二烷基二甲基苯甲基銨（Toho Kagaku Kogyo. 製造 Catinal CB-50）係當作陽離子型界面活性劑以表1中表示之濃度添加。

< 電鍍條件 >

電鍍溶液組成：

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 ~ 400 g / L

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 ~ 400 g / L

Na_2SO_4 20 ~ 100 g / L

H_2SO_4 10 ~ 70 g / L

電流密度： 30 ~ 2000 A / dm^2

電鍍浴溫度： 60 ± 5 °C

電鍍溶液流動速率： 0.5 ~ 5 m / sec

電極（陽極）： IrO_x 電極

塗佈重量： 20 g / m^2

再者，沒有添加本發明之有機化合物，以相似於上述之條件並且藉由蒸氣積鍍法在 Zn-Mg 二元合金電鍍鋼板例子中製備比較用樣品。

電鍍鋼板上沒有塗層（像電鍍）係根據 JISZ2371 中性鹽噴霧試驗方法評估。試驗後經過 240 小時實耗時間時之紅銹產生面積比係根據以下敘述之評估水平來判斷。再者，利用電鍍表面向外翻之 180 度黏著彎曲試驗係進行以評判可生成性，然後玻璃紙膠帶（Nichiban 有限公司製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (26)

造) 係黏在彎曲部份之凸面上並且剝離以目視觀察黏在膠帶上的剝離碎片並且根據以下敘述之評估水平來判斷電鍍黏著力。由此得到之結果係總結表示於表 1 中。

耐腐蝕性評估水平

◎ : 0 %

○ : 小於 10 %

△ : 等於或大於 10 並且小於 50 %

× : 50 % 或更大

電鍍黏著力 (可生成性) 評估水平

○ : 沒有剝離或剝離水平在實際使用時沒有問題

× : 剝離許多

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (27)

表 1

編號	界面活性劑添加量 g/L	電鍍條件: 電流密度 A/dm ²	電鍍膜之組成		功能評估		範圍
			Mg 含量 wt%	C 含量 wt%	耐腐蝕性	電鍍黏著力	
1	0.5	50	0.08	0.02	○	○	本發明 實施例
2	0.5	100	0.14	0.04	○	○	
3	0.5	150	0.23	0.07	◎	○	
4	0.5	250	0.38	0.06	◎	○	
5	0.5	500	0.64	0.16	◎	○	
6	0.5	750	3.5	0.23	◎	○	
7	0.5	1000	9.1	0.3	◎	○	
8	0.5	15000	15	0.28	◎	○	
9	1.0	150	0.56	0.21	◎	○	
10	1.0	150	1.1	0.24	◎	○	
11	1.0	150	2.1	0.21	◎	○	
12	1.0	250	6.0	1.1	◎	○	
13	1.0	250	13	1.3	◎	○	
14	3.0	250	25	4.6	◎	○	
15	3.0	500	32	2.7	◎	○	
16	3.0	500	38	8.3	◎	○	
17	0.3	150	1.0	0.03	○	○	
18	0.6	150	1.1	0.06	◎	○	
19	1.0	150	1.2	0.26	◎	○	
20	1.5	150	1.1	1.1	◎	○	
21	3.0	150	1.3	3.7	◎	○	
22	10	150	1.1	5.8	◎	○	
23	30	150	0.8	9.0	◎	○	
24	3.0	30*	0.05*	0.13	△	○	比較實施例
25	3.0	2000*	44*	8.5	◎	×	
26	0*	250	0*	0*	×	○	
27	35*	150	1.4	12*	◎	×	
28	蒸氣積鍍 法	-	0.51	0*	×	○	傳統實施例
29		-	1.0	0*	×	○	
30		-	3.5	0*	△	○	

(註) 1.*符號表示該條件係出了本發明的之外。

五、發明說明 (28)

如表 1 表示的，實施例編號 1 至 23 其電鍍層中含有本發明範圍內之 Mg 及 C 者顯示優良的耐腐蝕性及電鍍黏著力（可生成性）。相對地，比較實施例編號 24 至 27 其 Mg 及 C 在電鍍層中之含量落於本發明範圍之外者比實施例 1 至 23 者差，無論耐腐蝕性或電鍍黏著力。在其之中，沒有 Mg 能夠電鍍於比較實施例 26 中在該方法中沒有陽離子型界面活性劑係添加。

另外，藉由傳統實施例 28 至 30 中表示之蒸氣積鍍法製造之電鍍層在該層中不含 C，而且彼之耐腐蝕性係劣於那些在本發明之實施例 4 至 6 中者其具有電鍍層中 Mg 含量相似於傳統實施例 28 至 30 的那些。

體系 2

表 2 中表示之不同界面活性劑係添加至電鍍溶液而且電鍍層係藉由 Zn-Mg-C 複合合金電鍍製造。基材及電鍍條件係同於體系 1 中的那些。

由此獲得之電鍍鋼板係以相同於體系 1 中之方法進行耐腐蝕性及電鍍黏著評估。結果則表示於表 2 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (29)

表 2

編號	界面活性劑		電鍍膜之組成		功能評估		範圍
	離子化	化合物	Mg 含量 wt%	C 含量 wt%	耐腐蝕性	積 鍍 黏 著力	
31	非離子型	聚乙二醇(平均分子量:200)	0.09	0.06	○	○	本發明 實施例
32	非離子型	聚乙二醇(平均分子量:4000)	0.13	0.05	◎	○	
33	非離子型	聚乙二醇(平均分子量:20000)	0.11	0.21	◎	○	
34	非離子型	聚氧乙烯辛基苯基醚	0.17	0.08	◎	○	
35	非離子型	聚氧烷烯烷基苯基醚	0.08	0.18	◎	○	
36	非離子型	聚氧乙烯丙氧基丙基醚	0.19	0.18	◎	○	
37	非離子型	聚氧乙烯聚氧丙烯醚	0.25	0.13	◎	○	
38	陽離子型	氯化甲基吡啶	0.84	0.47	◎	○	
39	陽離子型	氯化十二烷基三甲基銨	0.65	0.40	◎	○	
40	陽離子型	氯化十二烷基二甲基苯甲基銨	0.20	0.08	◎	○	
41	陽離子型	二甲基苯甲基胺	0.82	0.32	◎	○	
42	陽離子型	喹啉	0.79	0.25	◎	○	
43	陽離子型	六甲撐四胺	0.93	0.35	◎	○	
44	陰離子型	硫酸十二烷基銨	0*	1.1	×	○	比較實 施例
45	陰離子型	辛基苯氧基二乙氧乙基磺酸鈉	0*	0.22	×	○	

(註) 1.*符號表示條件在本發明的那些之外。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

關於表 2 所顯示的，所有本發明之實施例編號 3 1 至 4 3 其中使用之本發明之非離子型界面活性劑或陽離子型界面活性劑都能夠沉積 M g 並且顯現耐腐蝕性及電鍍黏著力之優異性。相對地，比較實施例 4 4 及 4 5 則不能沉積 M g，因此無法顯現優良的耐腐蝕性。

體系 3

以普通方法製造之 A 1 污染冷軋鋼板係用作電鍍基材。該 A 1 污染冷軋鋼板係脫脂並且醃漬，之後，使用硫酸鹽浴在下述條件下施以電鍍。在電鍍溶液中，氯化十二烷基二甲基苯甲基銨係添加當作陽離子型界面活性劑。

< 電鍍條件 >

電鍍溶液組成：

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50 ~ 400 g / L

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50 ~ 400 g / L

Na_2SO_4 20 ~ 100 g / L

H_2SO_4 10 ~ 70 g / L

電流密度： 30 ~ 2000 A / dm^2

電鍍浴溫度： 60 ± 5 °C

電鍍溶液流動速率 (V)： 0.5 ~ 5 m / sec

(在 $V / V_b = 0.9 \sim 5.0$ 之範圍以內)

電鍍溶液流動速率： 0.5 ~ 5 m / sec

電極 (陽極)： IrO_x 電極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

塗佈重量：20 g / m²

由此獲得之電鍍鋼板係使用反應型鉻酸鹽處理溶液施以鉻酸鹽處理（Nippon Parkerizing 有限公司製造之 Zincrom359）。部份的電鍍鋼板係接著塗佈以 1 μm 之清潔膜。

經過鉻酸鹽處理之電鍍鋼板係根據 J I S Z 2 3 7 1 中性鹽噴霧試驗方法評估。該評估關係到白銹之產生；對於以同樣鉻酸鹽處理之電鍍鋼板，經過 72 小時實耗時間時之白銹產生面積比係測量，而電鍍鋼板其在鉻酸鹽處理之後已經過清潔膜塗佈之電鍍鋼板，經過 240 小時實耗時間時之白銹產生面積比係測量，然後測量結果係根據以下敘述之評估水平來判斷。

耐腐蝕性評估水平

◎：0 %

○：小於 10 %

△：等於或大於 10 並且小於 50 %

×：50 % 或更大

再者，Zn-Mg-C 複合合金電鍍層之結晶配向指數係利用上述之表示式由 X 射線繞射設備測量之 Zn 之 η 相結晶面（002）、（100）、（101）、（102）、（103）及（110）繞射強度計算。鉻塗佈重量係利用螢光 X 射線分析測量。該 Zn-Mg-C 複合合金電鍍層之塗佈重量係藉由電鍍鋼板電鍍層利用鹽酸溶解之前及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (2)

之後的差異來測量。M g 含量利用燃燒紅外線吸收法測量。

由此獲得之結果係表示於表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

表 3

編號	電鍍重量 g/m ²	Mg 含量 wt%	C 含量 wt%	結晶配向指數		鉻塗佈重量 mg/m ²	白銹耐性	清潔膜, 塗佈 與否
				Ico(002)	Ico(100)			
1	20	0.15	0.06	0.75	1.2	14	◎	沒有
2	20	0.18	0.09	0.81	0.54	8.4	○	沒有
3	20	0.16	0.06	0.66	0.91	16	◎	沒有
4	20	0.2	0.11	0.92	0.94	12	◎	塗佈
5	20	0.16	0.07	0.43	1.7	18	◎	沒有
6	20	0.21	0.09	0.88	0.48	9.2	○	沒有
7	20	0.23	0.11	0.35	1.52	18	◎	沒有
8	20	0.2	0.07	0.57	1.23	17	◎	沒有
9	20	0.14	0.04	1.14	0.36	6.4	△	沒有
10	20	0.12	0.05	1.57	0.22	5.4	×	塗佈
11	20	0.04	0.02	2.85	0.15	4.8	△	沒有
12	20	0.7	0.25	0.45	1.36	16	◎	沒有
13	20	1.5	0.62	0.52	1.62	15	◎	沒有
14	20	7	1.5	0.48	1.84	17	◎	沒有
15	20	15	2.3	0.24	1.54	18	◎	塗佈
16	20	32	4.7	0.36	1.21	19	◎	沒有
17	20	44	8.5	0.65	0.88	16	○	沒有
18	20	1.4	12	0.47	0.96	14	◎	塗佈
19	5	0.24	0.08	0.86	0.68	13	◎	沒有
20	5	0.3	0.18	1.22	0.54	6.1	×	沒有
21	5	2.8	0.59	0.75	1.37	17	◎	塗佈
22	5	14	2.7	0.43	1.65	16	◎	沒有
23	40	0.19	0.11	0.8	1.52	19	◎	沒有
24	40	1.8	0.52	1.13	0.56	4.5	×	沒有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

由表 3 中所顯示的，比較實施例編號 9、11、11、20 及 24 其電鍍層具有高於 1.0 之 I c o (002) 顯示沒有良好之白銹耐性。據了解參照比較實施例編號 2 及 6，優異的耐腐蝕性可藉由提高 I c o 至 0.6 或更高而得到。

比較實施例編號 17 之係 M g 含量太高而比較實施例係 C 含量過高；兩者都有電鍍黏著力方面的問題。

另一方面，根據本發明之實施例其中 I c o (002) 係 1.0 或更低者及 I c o (100) 係 0.6 或更高者都發揮了優良的白銹耐性。

體系 4

Z n - M g - C 複合合金電鍍桐板係以相似於體系 3 中之條件製造而且這樣的電鍍鋼板接著係施以磷酸鹽處理（由 Nippon Parkerizing 有限公司製造之 Bondelight3312）係用於磷酸鹽處理上，電鍍鋼板達 20 μ m 之厚度。試片其已經塗佈者係形成各別塗料於彼之上經過深達基質表面之橫切後係施以 240 小時中心鹽噴霧試驗（J I S Z 2371），之後，塗佈後之耐腐蝕性係藉由測量每片試片上橫切面長成氣泡之寬度來鑑定。

塗佈後耐腐蝕性評估水平

◎：小於 0.5 mm

○：等於或大於 0.5 並且小於 1.0 mm

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (5)

△：等於或大於 1 . 0 並且小於 1 . 5 m m

×：1 . 5 m m 或更大

結果表示於表 4 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

表 4

編號	Zn-Mg-C 之塗佈 重量 g/m ²	Mg 含量 wt%	C 含量 wt%	結晶配向指數		鉻塗佈 重量 mg/m ²	白銹 耐性
				Ico(002)	Ico(100)		
1	20	0.15	0.06	0.75	1.2	1.8	◎
2	20	0.18	0.09	0.81	0.54	1.3	○
3	20	0.16	0.06	0.66	0.91	1.5	◎
4	20	0.2	0.11	0.92	0.94	2.0	◎
5	20	0.16	0.07	0.43	1.7	1.9	◎
6	20	0.21	0.09	0.88	0.48	1.5	○
7	20	0.23	0.11	0.35	1.52	2.1	◎
8	20	0.2	0.07	0.57	1.23	1.9	◎
9	20	0.14	0.04	1.14	0.36	1.1	△
10	20	0.12	0.05	1.57	0.22	1.0	△
11	20	0.04	0.02	2.85	0.15	1.3	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

本發明之實施例編號 1 至 8，其中 I c o (0 0 2) 係 1 . 0 或更低者及 I c o (1 0 0) 係 0 . 6 或更高者塗佈後都優於耐腐蝕性；相對地，比較實施例 9 至 11，其中 I c o (0 0 2) 係高於 1 . 0 者及 I c o (1 0 0) 係低於 0 . 6 者塗佈後耐腐蝕性都不足。

體系 5

Z n - M g - C 複合合金電鍍鋼板係以相似於體系 3 之條件製造接著這種電鍍鋼板係施以矽酸鹽處理其包含矽酸鋰及氧化矽作為主要成份塗佈在彼之上達乾燥後厚度而矽酸鹽塗佈重量以每片電鍍鋼板上之 S i 為基準係 1 0 0 m g / m ²。部份的試片每一片都另外塗佈一層清潔膜厚度達 1 μ m。

已經利用矽酸鹽處理過後之電鍍鋼板係相似於體系 3 中的進行評估。結果表示於表 5 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

表 5

編號	Zn-Mg-C 之塗佈重量 g/m ²	Mg 含量 wt%	C 含量 wt%	結晶配向指數		白銹耐性	清潔膜，塗佈與否
				Ico(002)	Ico(100)		
1	20	0.15	0.06	0.75	1.2	◎	沒有
2	20	0.18	0.09	0.81	0.54	○	沒有
3	20	0.16	0.06	0.66	0.91	◎	沒有
4	20	0.2	0.11	0.92	0.94	◎	塗佈
5	20	0.16	0.07	0.43	1.7	◎	沒有
6	20	0.21	0.09	0.88	0.48	○	沒有
7	20	0.23	0.11	0.35	1.52	◎	沒有
8	20	0.2	0.07	0.57	1.23	◎	沒有
9	20	0.14	0.04	1.14	0.36	△	沒有
10	20	0.12	0.05	1.57	0.22	△	塗佈
11	20	0.04	0.02	2.85	0.15	×	沒有
12	20	0.68	0.25	0.45	1.36	◎	沒有
13	20	1.5	0.62	0.52	1.62	◎	沒有
14	20	7	1.5	0.48	1.84	◎	沒有
15	20	15	2.3	0.24	1.54	◎	塗佈
16	20	32	4.7	0.36	1.21	◎	沒有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

本發明之實施例編號 1 至 8 及 12 至 16，其中 I c o (0 0 2) 係 1 . 0 或更低者及 I c o (1 0 0) 係 0 . 6 或更高者塗佈後都優於耐腐蝕性。另一方面，比較實施例 9 至 11，其中 I c o (0 0 2) 係高於 1 . 0 者及 I c o (1 0 0) 係低於 0 . 6 者之白銹耐性都不足。

體系 6

以普通方法製造之 A 1 污染冷軋鋼板係用作電鍍基材。該 A 1 污染之冷軋鋼板係利用 Z n - M g - 有機材料複合電鍍而 M g 含量及 C 含量係交換過來。再者，關於比較實施例及傳統實施例，某些 Z n - M g 電鍍鋼板係藉由電鍍在指定條件其中 M g 含量及 C 含量各別落於本發明之範圍外之下製造而某些 Z n - M g 電鍍鋼板則藉由蒸氣積鍍製造。

再者，某些試片係電鍍而藉由改變電鍍條件及塗佈重量以改變 Z n - M g - 有機材料複合電鍍層之島嶼狀沉積狀態以便達到不同基質表面的曝露面積比。基材曝露面積之測量係使用 E P M A 在加速電壓 15 k V、電流 0 . 1 μ A 之操作條件下進行而彩色製圖分析係以 300 μ m $\times$ 300 μ m 之區域進行處理。以測量及分析之結果為基準，面積比之計算係藉由影像分析其利用 F e 之偵檢強度等於或高於 20 k c p s 判斷當作基材曝露部份之區域。

家用電化製品用環氧基改質三聚氰氨醇酸樹脂塗料 (Dainippon Toryo 有限公司製造之 Delicon700) 係使用刮條塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (40)

佈法施於各電鍍鋼板之電鍍層上而該塗料係於熱空氣乾燥器中烘乾以便調整膜厚至 15 至 25 μm 。

在上述方法中由此獲得之塗佈鋼板係切成預定尺寸之試片，每片試片上端及下端邊緣以膠帶涵蓋範圍保護之後在每一片試片中間附近形成一個深達基質表面物理裂痕之橫切口。之後，試片係施以 500 小時詳述於 JISZ2371 中之中性鹽噴霧試驗。耐腐蝕性之評估係藉由測量邊緣至邊緣之最大氣泡全寬及橫切裂痕至一側邊緣之最大氣泡半寬對每一片試片進行。具體的說，測量係以下列評估水平下得分來判斷，其中得分等於或大於 3 者係判定為可接受的。

邊緣處及物理裂痕部份之耐腐蝕性

5：塗料氣泡寬度小於 1 mm

4：塗料氣泡寬度等於或大於 1 mm 並且小於 2 mm

3：塗料氣泡寬度等於或大於 2 mm 並且小於 3 mm

2：塗料氣泡寬度等於或大於 3 mm 並且小於 4 mm

1：塗料氣泡寬度等於或大於 4 mm

可生成性之評估係以此方法判斷其進行 0 T 彎曲試驗在 0℃ 時將評估表面向外翻然後玻璃紙膠帶 (Nichiban 有限公司) 係貼在塗膜之一個面積上以五分法拼湊黏在膠帶上的；沒有看到剝離時給 5 分，其顯示出最佳的黏著力，當塗層完全剝離時給 1 分，其顯示出最差的黏著力，4 至 2 分係依照中等剝離程度評估來給，其中得分等於或大於 3 判定為可接受的。評估結果表示於表 6 中。

五、發明說明(41)

表 6

編號	電鍍層組成		Zn-Mg-C 之 塗佈重量 g/cm ²	基質曝露面 積比(%)	耐腐蝕 性	可生成 性	可接受 與否	註
	Mg 含量 (質量%)	C 含量 (質量%)						
1	0.08	0.02	10	0	3	4	可	本發明實施例
2	0.11	0.03	10	0	3	4	可	
3	0.23	0.07	10	0	3	4	可	
4	0.35	0.07	10	0	3	4	可	
5	0.90	0.12	10	0	4	4	可	
6	1.5	0.20	10	0	4	4	可	
7	6.8	1.1	10	0	4	4	可	
8	17	3.4	10	0	4	3	可	
9	35	7.1	10	0	4	3	可	
10	0.20	0.08	10	8	4	5	可	
11	0.18	0.08	10	15	4	5	可	
12	0.18	0.08	9	29	5	5	可	
13	0.21	0.10	8	52	5	5	可	
14	0.20	0.09	7	73	5	5	可	
15	0.15	0.06	4	81	5	5	可	
16	0.48	0.11	20	10	4	4	可	
17	0.63	0.15	18	34	5	4	可	
18	0.60	0.14	15	64	5	5	可	
19	0.61	0.13	10	79	5	5	可	
20	0.04*	0.13	10	0	1	4	否	比較實施例
21	49*	8.8	10	0	4	1	否	
22	0*	0*	10	0	1	5	否	
23	3.8	14*	10	0	3	1	否	
24	0.51	0*	10	0	1	4	否	
25	1.0	0*	10	0	2	3	否	
26	3.5	0*	10	0	2	3	否	
27	0.21	0.07	2.5	90*	2	4	否	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

實施例編號 1 至 19 中 Mg 含量及 C 含量各介於本發明之範圍內每一種都顯示對物理裂痕部份中及邊緣之優良耐腐蝕性還有良好的可生成性。在這些實施例之中，實施例 10 至 19 每一個例子中之基質曝露面積比都介於本發明之較佳圍內顯示更優良的耐腐蝕性及可生成性。另一方面，比較實施例編號 20 至 26 其中 Mg 含量及 C 含量之一至少一種落於本發明之範圍外無論在耐腐蝕性或可生成性方面都不良。再者，據了解在一例中基質曝露面積比明顯超過本發明之範圍，雖然 Mg 及 C 含量係介於本發明之範圍內，耐腐蝕性則劣於本發明者。

體系 7

體系 6 中製造之 Zn-Mg-C 複合合金電鍍板係用作基材，而且該電鍍鋼板接著係施以塗佈型鉻酸鹽處理（Nippon Parkerizing 有限公司製造之 Zincrom ZM1300D）或反應型磷酸鹽處理（由 Nippon Parkerizing 有限公司製造之 SD 2500），該處理係調整使得在鉻酸鹽膜的例子中，塗佈重量之鉻當量係 $30 \text{ mg} / \text{m}^2$ ，而在磷酸鹽膜之例子中，薄膜之塗佈重量則為 $1.5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 。要了解在塗佈型鉻酸鹽處理及反應型磷酸鹽處理之前曾經先用鹼溶液噴霧脫脂處理過，除此之外，在磷酸鹽處理的例子中，磷酸鹽處理還受過表面調整處理。

在上述的鉻酸鹽處理中，聚酯塗料（Nippon Paint 有限公司製造之 FLC 600）係藉由刮條塗佈器施於鉻酸鹽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (43)

處理之表面上當作底層並且在熱空氣乾燥器中烘乾以調整至 $5\ \mu\text{m}$ 厚度。聚酯塗料 (Nippon Paint 有限公司製造之 F L C 6 0 0) 另外再藉由刮條塗佈器施於該鉻酸鹽處理之表面上當作頂層並且在熱空氣乾燥器中烘乾以調整至 $20\ \mu\text{m}$ 膜厚。

在上述之磷酸鹽處理中，家用電化製品用環氧基改質三聚氰氨醇酸樹脂塗料 (Dainippon Toryo 有限公司製造之 Delicon700) 係藉由刮條塗佈器施於磷酸鹽處理之表面上並且在熱空氣乾燥器中烘乾以調整至 5 至 $25\ \mu\text{m}$ 膜厚。

上述方法之不同塗佈鋼板係藉由相似於體系 6 之方法來檢視有關物理裂痕部份中及邊緣上之耐腐蝕性及可生成性。由此得到之結果係表示於表 7 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

表.7

編號	電鍍層組成		Zn-Mg-C 之塗 佈重量 g/cm ²	基質曝露 面積比 (%)	電鍍層及 塗佈物 ¹ 間 之中間層	耐腐蝕 性	可生 成性	可接受 與否	註
	Mg 含量 (質量%)	C 含量 (質量%)							
1	0.11	0.03	10	0	C	4	4	可	本發明實施 例
2	0.23	0.07	10	0	C	4	4	可	
3	0.35	0.07	10	0	C	5	4	可	
4	1.5	0.20	10	0	C	5	4	可	
5	17	3.4	10	0	C	5	4	可	
6	0.18	0.08	10	15	C	5	5	可	
7	0.18	0.08	9	29	C	5	5	可	
8	0.21	0.10	8	52	C	5	5	可	
9	0.15	0.06	4	81	C	5	5	可	
10	0.63	0.15	18	34	C	5	5	可	
11	0.61	0.13	10	79	C	5	5	可	
12	0.11	0.03	10	0	P	5	5	可	
13	0.23	0.07	10	0	P	5	5	可	
14	0.35	0.07	10	0	P	5	5	可	
15	1.5	0.20	10	0	P	5	5	可	
16	17	3.4	10	15	P	5	5	可	
17	0.18	0.08	9	29	P	5	5	可	
18	0.18	0.08	8	52	P	5	5	可	
19	0.21	0.10	4	81	P	5	5	可	
20	0.15	0.06	18	34	P	5	5	可	
21	0.63	0.15	10	79	P	5	5	可	
22	0.61	0.13	10	0	P	5	5	可	
23	0.04*	0.13	10	0	C	2	5	否	比較實施例
24	49*	8.8	10	0	C	4	1	否	
25	0*	0*	10	0	C	2	5	否	
26	3.8	14*	10	0	C	4	1	否	
27	0.51	0*	10	0	C	1	4	否	
28	1.0	0*	10	0	C	2	3	否	
29	3.5	0*	10	0	C	2	3	否	
30	0.21	0.07	2.5	90*	C	2	4	否	
31	0.04*	0.13	10	0	C	2	5	否	
32	49*	8.8	10	0	P	4	2	否	
33	0*	0*	10	0	P	1	5	否	
34	3.8	14*	10	0	P	3	2	否	
35	0.51	0*	10	0	P	1	4	否	
36	1.0	0*	10	0	P	2	3	否	
37	3.5	0*	10	0	P	2	3	否	
38	0.21	0.07	2.5	90*	P	2	5	否	

*1: C=鉻酸鹽處理, P=磷酸鹽處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (45)

從表 7，可了解實施例 1 至 22 中電鍍層中之 Mg 含量及 C 含量係介於本發明之範圍內顯示出優良的耐腐蝕性及可生成性，無論在鉻酸鹽膜或磷酸鹽膜之例子中都引入當作電鍍層及塗層之間的中間層。另一方面，同樣從表 7，可了解在一例中無論電鍍層中之 Mg 含量或 C 含量，或基質曝露面積比落於本發明之範圍以外，足夠的耐腐蝕性及可生成性無法同時確保即使應用了鉻酸鹽膜或磷酸鹽膜。

體系 8

相似於體系 6，以普通方法製造之 Al 污染冷軋鋼板係用作基材來製造 Zn-Mg-有機材料複合電鍍鋼板其每個例子都具有 Mg 含量 0.25 wt %、C 含量 0.15 wt % 及電鍍重量介於 0.2 至 58 g/m²。再者，在當中每個例子之 Zn 電鍍鋼板其電鍍重量幾乎都如上述般在相同之範圍內，有一個係製造當作比較材料。

相似於體系 7，塗佈型鉻酸鹽處理係施於每一片電鍍鋼板上，再將底層塗佈施於彼之上而頂層塗層則形成於底層之上。

在每一片由此得到之塗佈鋼板上檢視在物理裂痕中及邊緣上之耐腐蝕性及可生成性。結果表示於表 8 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (46)

表 8

編號	電鍍層			耐腐蝕性	可生成性	可接受與否	註
	電鍍種類*1	塗佈重量 g/m2	基質曝露 面積比(%)				
1	ZMC	0.6	80	2	5	可	本發明 實施例
2	ZMC	1.3	73	4	5	可	
3	ZMC	3.2	61	5	5	可	
4	ZMC	8.1	28	5	5	可	
5	ZMC	17	15	5	5	可	
6	ZMC	28	8	5	4	可	
7	ZMC	35	5	5	4	可	
8	ZMC	0.2*	82	2	4	否	比較實施例
9	ZMC	58*	3	5	1	否	
10	EG	0.5	0	1	5	否	傳統實施例
11	EG	2.1	0	1	5	否	
12	EG	3.8	0	1	5	否	
13	EG	9.0	0	2	5	否	
14	EG	20	0	2	5	否	
15	EG	31	0	2	5	否	

*1 ZMC=Zn-Mg-C有機 EG 電鍍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

由表 8 理解所得如以下：所有實施例編號 1 至 7 其係 Zn-Mg-C 有機材料電鍍鋼板每一片用一種塗料，其中每一種之塗佈重量都在本發明之範圍內，顯示出優良的耐腐蝕性及可生成性。另一方面，比較實施例編號 8 及 9 中每一個都具有 Zn-Mg-C 有機材料電鍍層之塗佈重量落於本發明之範圍以外顯示出耐腐蝕性及可生成性劣於實施例編號 1 至 7 中的那些。再者，傳統實施例 10 至 15 彼之電鍍層係利用電鍍形成者在所有塗佈重量都顯示出極差的耐腐蝕性。

因為本發明係如上述組成，本發明可提供一種良於耐腐蝕性、可生成性及生產力之 Zn-Mg 合金電鍍金屬板彼之製法。尤其，本發明之電鍍金屬板具有更良於任何類型傳統表面處理金屬材料之耐腐蝕性並且彼之電鍍膜具有更優良之可生成性。還有優點例如本發明之電鍍金屬板係良於操作條件之控制：不只是化學組成及電鍍層塗佈重量可以輕易地控制，而且在電鍍基間金屬離子也係輕易地補給，藉而必然伴隨優良的作業連續性。另外還有優點在於此事實其製造成本係低於 Zn-Mg 合金蒸氣積鍍等等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: Zn-Mg 電鍍金屬板及其製法)

一種 Zn-Mg 電鍍金屬板其係優於耐腐蝕性、可生成性及生產力，以及彼之製法。該 Zn-Mg 電鍍金屬板含有一層包含 Mg 及 Zn 之 Zn-Mg 電鍍層，Zn 係主要成份，生成於金屬基材之一個表面以上。該 Zn-Mg 電鍍層含有 C 成份在其中時將呈現出更優良之耐腐蝕性。該 Zn-Mg 電鍍金屬板可以利用含有 Zn 及 Mg 金屬鹽類，外加，表面活性劑之酸性水溶液進行電鍍來製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:)

Zn-Mg ELECTROPLATED METAL SHEET AND
FABRICATION PROCESS THEREFOR

Provided are a Zn-Mg electroplated metal sheet excellent in corrosion resistance, formability and productivity, and a fabrication process therefor. The Zn-Mg electroplated metal sheet comprises a Zn-Mg electroplated layer including Mg and Zn, the Zn being a main component, formed on at least one surface of a metal substrate material. The Zn-Mg electroplated layer shows more excellent corrosion resistance by including a C component therein. The Zn-Mg electroplated metal sheet can be fabricated by performing electroplating with an acidic aqueous solution including metal salts of Zn and Mg, and in addition, a surface active agent.

訂

線

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第 89104748 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

修正

年 月 日
民國 93 年 1 月 16 日 修正

1 . 一種 $Zn-Mg$ 電鍍金屬板，其含有一層含 Mg 及 Zn 之 $Zn-Mg$ 電鍍層，而該 Zn 係一種主要成份，而該 $Zn-Mg$ 電鍍層係生成於一種金屬基材之至少一表面上，其中該 $Zn-Mg$ 電鍍金屬層另外包含 0.01 至 $10\text{ wt}\%$ 之一種 C 成份（以 C 元素計），其中電鍍係利用一種含有 Zn 及 Mg 金屬鹽類之酸性水溶液以及一種界面活性劑來進行，其中該 C 成份係一種有機化合物，其中該 $Zn-Mg$ 電鍍層中之 Mg 含量係介於 0.08 至 $40\text{ wt}\%$ 之間，及其中界面活性劑是非離子性界面活性劑及陽離子界面活性劑中至少一者。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之 $Zn-Mg$ 電鍍金屬板，其中化學處理膜係形成於該 $Zn-Mg$ 電鍍層上。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之 $Zn-Mg$ 電鍍金屬板，其中該 $Zn-Mg$ 電鍍層之 (002) 面之結晶配向指數係等於或低於 1.0 而化學處理膜則形成於該 $Zn-Mg$ 電鍍層上。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之 $Zn-Mg$ 電鍍金屬板，其中該 $Zn-Mg$ 電鍍層之 (100) 面之結晶配向指數係等於或高於 0.6 ，而化學處理膜則形成於該 $Zn-Mg$ 電鍍層上。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之 $Zn-Mg$ 電鍍金屬板，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

其中該 Zn-Mg 電鍍層之 (002) 面之結晶配向指數係等於或低於 1.0，而該 Zn-Mg 電鍍層之 (100) 面之結晶配向指數係等於或高於 0.6，而且化學處理膜則形成於該 Zn-Mg 電鍍層上。

6. 如申請專利範圍第 1 項之 Zn-Mg 電鍍金屬板，其中一層或多層塗膜係形成於該 Zn-Mg 電鍍層上。

7. 如申請專利範圍第 1 項之 Zn-Mg 電鍍金屬板，其中該 Zn-Mg 電鍍層係在金屬板表面上之一種島嶼狀沉積物，而且一層或多層塗膜係形成於該 Zn-Mg 電鍍層上。

8. 如申請專利範圍第 1 項之 Zn-Mg 電鍍金屬板，其中該 Zn-Mg 電鍍層係在金屬板表面上之一種島嶼狀沉積物，該金屬板之基材表面積之不受島嶼狀沉積物所覆蓋的部份係介於 5 至 85% 面積比並且一層或多層塗膜係形成於該 Zn-Mg 電鍍層上。

9. 如申請專利範圍第 1 項之 Zn-Mg 電鍍金屬板，其中一種化學處理膜係形成於該 Zn-Mg 電鍍層上，並且一層或多層塗膜係形成於該化學處理膜上。

10. 如申請專利範圍第 1 項之 Zn-Mg 電鍍金屬板，其中一種鉻酸鹽膜或磷酸鹽膜係形成於該 Zn-Mg 電鍍層上，並且一層或多層塗膜係形成於該鉻酸鹽膜或該磷酸鹽膜上。

11. 一種如申請專利範圍第 1 項之 Zn-Mg 電鍍金屬板之製法，其中電鍍係利用一種含有 Zn 及 Mg 金屬鹽類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

之 pH 0 . 1 至 2 . 0 的酸性水溶液以及含量為 0 . 0 1 至 3 0 g / L 的界面活性劑在 5 0 至 1 5 0 0 A / d m ² 的電流密度及 3 0 至 7 0 °C 的溫度下進行。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項之 Z n -M g 電鍍金屬板之製法，其中該電鍍層之結晶配向係控制以提高該電鍍層之化學可處理性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂