



(21)申請案號：109140341

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl. : C25D3/56 (2006.01)

C25D15/02 (2006.01)

C25D17/00 (2006.01)

C25D5/08 (2006.01)

C25D21/12 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/23 日本

2019-231534

(71)申請人：日商迪普索股份有限公司(日本) DIPSOL CHEMICALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：三上将義 MIKAMI, MASAYOSHI (JP)；井上学 INOUE, MANABU (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 1922343A

CN 109715865A

JP S62-54099A

JP S63-11695A

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 21 頁

(54)名稱

鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴及使用該鍍覆浴之鍍覆方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其改善複雜形狀物品的均鍍性與膜厚薄的低電流密度部分之耐蝕性兩者。

本發明係關於一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，該鍍覆浴的 pH 為 3.5 至 6.9，且含有鋅離子、鎳離子、膠態氧化矽及氯化物離子，其中，膠態氧化矽為表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽。

An object of the present invention is to provide a zinc-nickel-silica composite plating bath which improves both the wrapping property of an article having a complicated shape and the corrosion resistance of a low current density portion having a thin film thickness.

The present invention is related to a zinc-nickel-silica composite plating bath, the pH of which is 3.5 to 6.9, and which contains zinc ion, nickel ion, colloidal silica and chloride ion, wherein the colloidal silica is a cationic colloidal silica having at least one metal cation selected from the trivalent to heptavalent groups on its surface.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴及使用該鍍覆浴之鍍覆方法

【英文發明名稱】 ZINC-NICKEL-SILICA COMPOSITE PLATING BATH
AND PLATING METHOD USING THE BATH

【中文】

本發明之目的在於提供一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其改善複雜形狀物品的均鍍性與膜厚薄的低電流密度部分之耐蝕性兩者。

本發明係關於一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，該鍍覆浴的 pH 為 3.5 至 6.9，且含有鋅離子、鎳離子、膠態氧化矽及氯化物離子，其中，膠態氧化矽為表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽。

【英文】

An object of the present invention is to provide a zinc-nickel-silica composite plating bath which improves both the wrapping property of an article having a complicated shape and the corrosion resistance of a low current density portion having a thin film thickness.

The present invention is related to a zinc-nickel-silica composite plating bath, the pH of which is 3.5 to 6.9, and which contains zinc ion, nickel ion, colloidal silica and chloride ion, wherein the colloidal silica is a cationic colloidal silica having at least one metal cation selected from the trivalent to heptavalent groups on its surface.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴及使用該鍍覆浴之鍍覆方法

【英文發明名稱】 ZINC-NICKEL-SILICA COMPOSITE PLATING BATH
AND PLATING METHOD USING THE BATH

【技術領域】

【0001】 本發明係關於鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴。作為一般用於防止腐蝕的表面處理，尤其是關於一種可利用於形狀物品或形狀元件(以下包含形狀元件皆稱為形狀物品)而且均鍍性(covering power)良好的電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴及使用該度鍍覆浴之鍍覆方法。

【先前技術】

【0002】 鋅鎳合金鍍覆具有優良的耐蝕性，此已廣為人知。由於其原料的鋅及鎳為稀有金屬且資源有限以及鎳的價格昂貴，因此要求開發一種即使減少鍍覆膜厚亦可得到高耐蝕性的鋅鎳合金鍍覆。換言之，期望減少作為原料的鋅及鎳的使用量來降低成本並節省資源。作為其解決方法，亦有人開始研究在電鍍鋼板中，藉由使用一般的酸性型膠態氧化矽並調整為 pH2 的硫酸浴來進行高速酸性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆的方法(非專利文獻 1)。然而，此方法中，不僅是硫酸浴的 pH 低，而且會因硫酸浴而導致均鍍性極差，具有不適合對於形狀物品進行鍍覆的缺點。相對於此，具鍍覆浴的 pH 越高時，有改善均鍍性的傾向，但在使用一般酸性型膠態氧化矽的情況中，會在鍍覆浴中發生凝聚，因此不得不降低鍍覆浴的 pH，而無法提高鍍覆浴的 pH。

對此，非專利文獻 2 中揭示若將市售的氧化矽膠體/酸性型氧化矽凝膠水溶液(日產化學工業製 SNOWTEX-O)添加至鋅鎳鍍覆浴，則在浴中鎳離子優先被吸附於帶負電的氧化矽膠體，吸附有鎳離子的氧化矽膠體則發揮作為陽離子的功能，在開始電解的同時往陰極側游動，而在皮膜中吸取氧化矽。然後，雖因為該氧化矽共析而使得耐紅鏽性提高，但耐白鏽性不足，因此對於鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜表面實施胺系矽烷偶合處理。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0003】

[非專利文獻 1] 日本金屬學會誌 第 78 卷 第 1 號(2014)31-36

[非專利文獻 2] 表面技術 Vol.57，No12，p860-p865(2006)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 本發明之目的在於提供一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其改善複雜形狀物品的均鍍性與膜厚薄的低電流密度部之耐蝕性兩者。

本發明之另一目的在於提供一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆方法，其改善複雜形狀物品的均鍍性與膜厚薄的低電流密度部之耐蝕性兩者。

[解決課題之手段]

【0005】 本發明係根據下述見解而完成者，亦即，藉由使用表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽來作為膠態氧化矽，並使用中酸性區域的特定鍍覆浴，可解決上述課題。

亦即，本發明具有以下的態樣。

1. 一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，鍍覆浴的 pH 為 3.5 至 6.9，且含有鋅離子、鎳離子、膠態氧化矽及氯化物離子，其中，膠態氧化矽為表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽。

2. 如上述 1 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其中，膠態氧化矽為表面具有選自 3 價的鐵陽離子、3 價的鋁陽離子、3 價的鈦陽離子、4 價的銻陽離子、4 價的釩陽離子及 5 價的銻陽離子中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽。

3. 如上述 1 或 2 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，該鍍覆浴的 pH 為 4.5 至 6.0。

4. 如上述 1 至 3 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有胺系螯合劑。

5. 如上述 1 至 4 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有磺酸鹽，該磺酸鹽係對於萘酚或異丙苯基酚(cumylphenol)加成環氧乙烷、環氧丙烷或環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物而成者。

6. 如上述 1 至 5 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有芳香族羧酸及/或其鹽。

【0006】 7. 如上述 6 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其中，芳香族羧酸及/或其鹽為苯甲酸、苯甲酸鹽或此等的組合。

8. 如上述 1 至 7 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有芳香族醛及/或芳香族酮。

9. 如上述 8 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其中芳香族醛及芳香族酮分別為鄰氯苯甲醛、亞苄丙酮(Benzalacetone)。

10. 如上述 1 至 9 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有選自由氨、銨鹽、乙酸、乙酸鹽、硼酸及硼酸鹽所組成之群組中的至少一種以上的緩衝劑。

11. 如上述 1 至 10 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其不含有硫酸離子。

12. 一種鍍覆方法，其包含下列步驟：以被鍍覆體作為陰極，以鋅與鎳作為陽極，使用如上述 1 至 11 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴而對於被鍍覆體實施鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆。

13. 一種鍍覆方法，其包含下列步驟：以被鍍覆體作為陰極，以鋅、鎳或此等兩者作為陽極，並將鋅陽極的一部分或全部設置於被離子交換隔膜區隔的陽極室內，使用如上述 1 至 11 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴而對於被鍍覆體實施鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆。

[發明之效果]

【0007】 本發明的鍍覆浴，即使對於形狀物品其均鍍性亦佳，即使為低膜厚亦具有高耐蝕性，因此能夠節省資源、降低成本且用於汽車零件、家電零件等廣泛用途。

又，電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆的鍍覆皮膜之厚度通常在 $5\mu\text{m}$ 以上，但根據本發明，具有即使將鍍覆膜厚減少至 2 至 $3\mu\text{m}$ 左右亦能得到高耐蝕性的優點。又，針對均鍍性良好的物品，即便使膜厚比以往的鋅-鎳合金鍍覆更薄，藉由使用氧化矽，亦具有可得到高耐蝕性的優點。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 係為了在表面上形成鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜而在實施例及比較例中所使用的煞車鉗(brake caliper)的前視圖。

圖 2 係圖 1 的 II-II 剖面圖。

【實施方式】

【0009】 本發明的電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，為了使均鍍性變得優良，而使用 pH 為 3.5 至 6.9 的酸性鍍覆浴。其中，最佳為氯化浴。又，鍍覆浴的 pH 較佳為 4.5 至 6.0，最佳為 5.2 至 5.8。又，可使用鹽酸、氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、氨水、碳酸鈉水溶液、碳酸鉀水溶液、乙酸、乙酸鈉水溶液、乙酸鉀水溶液等而輕易調整鍍覆浴的 pH。

本發明的複合鍍覆浴含有鋅離子、鎳離子、膠態氧化矽及氯化物離子(Cl⁻)作為必要成分。

鋅離子來自水溶性鋅鹽，較佳係以氯化鋅作為水溶性鋅鹽。其濃度較佳為 40 至 130g/L。再佳為 60 至 110g/L。

鎳離子係來自水溶性鎳鹽，較佳係以氯化鎳作為水溶性鎳鹽。在氯化鎳六水合物的換算下，其濃度較佳為 70 至 150g/L。再佳為 75 至 120g/L。

氯化物離子來自上述氯化鋅及氯化鎳，但亦來自添加於鍍覆浴中的其他水溶性氯化物。氯化物離子的量，係來自鍍覆浴中的水溶性氯化物的氯化物離子的總量。其濃度較佳為 100 至 300g/L。再佳為 120 至 240g/L。

【0010】 本發明中所使用之膠態氧化矽，為界面電位為陽離子性且表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的膠態氧化矽。其粒徑(BET)

較佳為奈米級，以 5nm 至 100nm 較為合適。再佳為 10nm 至 65nm。其使用濃度為 1 至 100g/L，較佳為 10 至 80g/L。

此處，作為選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的例子，可列舉：3 價的鐵、鋁、鈦、鈮、鉬、鉭、錳、銱、銻、銦、鎳、及鈷；4 價的銻、釩、鎢、鈦、鈮、鉬、鉭、錳、錫及碲；5 價的銻、鎢、鈮、鉬、鉭及鉍；6 價的鎢、鉬、錳、及碲；7 價的錳。此等之中，較佳為選自 3 價、4 價、及 5 價的群組中的至少 1 種金屬陽離子，較佳為 3 價的鐵、3 價的鋁、3 價的鈦、4 價的銻、4 價的釩及 5 價的銻等，特佳為鋁。

表面具有這種特定金屬陽離子的膠態氧化矽，可列舉例如：日本特開 2014-144908 號公報及專利 5505620 號公報記載的下述氧化矽膠體粒子：該氧化矽膠體粒子係多價金屬元素 M 的平均含有率以 M/Si 莫耳比計為 0.001 至 0.02 且具有平均一次粒徑為 5 至 40nm，其中，存在於前述膠體粒子最表層的多價金屬元素 M 的量在前述膠體粒子的表面積每 1nm² 中為 0 至 0.003 個。其例如可藉由日本特開 2014-144908 號公報[0064]至[0067]所記載的製造方法而製造。又，亦可藉由日本特開昭 63-123807 號公報及日本特開昭 50-44195 號公報所記載的方法來製造。此處，作為選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的製造原料，例如可使用此等金屬的鹼性鹽、氧化物、氫氧化物、水合金屬氧化物等。

【0011】 再者，亦可使用含有下述複合膠體粒子的氧化矽氧化鋁複合溶膠：該複合膠體粒子，係由日本專利 5141908 號公報所記載的微小膠態氧化鋁水合物粒子所被覆之膠態氧化矽粒子與長徑為該膠態氧化矽粒子之一次粒徑的 10 倍以上及短徑為 2 至 10nm 的膠態氧化鋁水合物粒子鍵結而成的複合膠體粒子。

日本特開 2014-144908 號公報、日本專利 5505620 號公報、日本特開昭 63-123807 號公報、日本特開昭 50-44195 號公報及日本專利 5141908 號公報記載的內容皆包含於本案說明書記載的內容。

本發明中所使用的表面具有特定金屬陽離子的膠態氧化矽，例如可從市面上輕易取得日產化學股份有限公司製的 AK 型膠態氧化矽(SNOWTEX ST-AK)(SNOWTEX ST-AK-L)、(SNOWTEX ST-AK-YL)等。

【0012】 本發明的複合鍍覆浴亦可包含一種以上的導電性鹽。藉由使用導電性鹽，可降低通電時的電壓，並提升電流效率。本發明中所使用之導電性鹽，例如有氯化物、硫酸鹽、碳酸鹽等。其中，較佳係使用氯化鉀、氯化銨及氯化鈉中之至少一種以上的氯化物。特佳為單獨使用氯化鉀、氯化銨或併用兩者。單獨使用氯化鉀時，其濃度較佳為 150 至 250g/L，單獨使用氯化銨時，其濃度較佳為 150 至 300g/L。併用氯化鉀與氯化銨時，氯化鉀較佳為 70 至 200g/L，氯化銨較佳為 15 至 150g/L。氯化銨亦具有作為緩衝劑的效果。若不使用氯化銨，則較佳為使用氨、銨鹽、硼酸或硼酸鹽、乙酸或乙酸鉀、乙酸鈉等乙酸鹽作為緩衝劑。硼酸及/或硼酸鹽的總濃度較佳為 15 至 90g/L。乙酸及/或乙酸鹽的總濃度較佳為 5 至 140g/L，更佳為 7 至 140g/L，再佳為 8 至 120g/L。

【0013】 為了進一步改善鍍覆皮膜的均鍍性與皮膜的緻密化，本發明的複合鍍覆浴中，較佳為單獨或一併含有：對於萘酚或異丙苯基酚加成合計 3 至 65 莫耳(較佳為 8 至 62 莫耳)的環氧乙烷或/及環氧丙烷而成的磺酸鹽，及碳數 7 至 15 的芳香族羧酸及其衍生物及此等的鹽。萘酚特佳為 β -萘酚。作為磺酸鹽，可列舉：鉀鹽、鈉鹽、銨鹽等。具體而言，可列舉：[(3-磺丙氧基)-聚乙氧基-聚異丙氧基]- β -萘醌]鉀鹽(EO 及/或 PO 總加成莫耳數為 3 至 65 莫耳，較佳為 8 至 62

莫耳)、聚氧基伸乙基對異丙苯基苯醚硫酸酯鈉鹽(EO 加成莫耳數 3 至 65 莫耳, 較佳為 8 至 62 莫耳)等。

對於萘酚或異丙苯基酚加成環氧乙烷或/及環氧丙烷而成的磺酸鹽在鍍覆浴中的濃度較佳為 0.1 至 10g/L, 再佳為 0.2 至 5g/L。作為芳香族羧酸及其衍生物及此等的鹽, 可列舉例如: 苯甲酸、苯甲酸钠、對苯二甲酸、對苯二甲酸钠、苯甲酸乙酯等。其濃度較佳為 0.5 至 5g/L, 再佳為 1 至 3g/L。

此等萘酚系陰離子界面活性劑, 例如可從市面上輕易取得 Raschig 公司製 RALUFON NAPE 14-90(EO、PO 總加成莫耳數 17)、日華化學股份有限公司製 SUNLEX BNS(EO 27 莫耳)、SUNLEX BNS6(EO 6 莫耳)等。

又, 異丙苯基酚系陰離子界面活性劑, 例如, 可從市面上輕易取得日本乳化劑股份有限公司的 Newcol CMP-4-SN(EO 加成莫耳 4 莫耳)、CMP-11-SN(EO 加成莫耳 11 莫耳)、CMP-40-SN(EO 加成莫耳 40 莫耳)、CMP-60-SN(EO 加成莫耳 60 莫耳)等。

【0014】再者, 為了不受電流密度影響而使鍍均勻地共析, 本發明的複合鍍覆浴較佳為含有胺系螯合劑。胺系螯合劑可列舉例如: 乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺等伸烷基胺化合物、前述伸烷基胺的環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物; N-(2-胺基乙基)乙醇胺、2-羥基乙胺基丙胺等胺醇; N-2-(羥乙基)-N,N',N'-三乙基乙二胺、N,N'-二(2-羥乙基)-N,N'-二乙基乙二胺、N,N,N',N'-肆(2-羥乙基)丙二胺、N,N,N',N'-肆(2-羥基丙基)乙二胺等聚(羥基烷基)伸烷基二胺; 由伸乙亞胺(ethyleneimine)、1,2-伸丙亞胺等所得到的聚(伸烷基亞胺); 由乙二胺、三伸乙基四胺、乙醇胺、二乙醇胺等所得到的聚(伸烷基亞胺)或聚(胺醇)等。此等之中, 較佳為碳數 1 至 12(較佳為碳數 2 至 10)且氮原子數 2

至 7(較佳為氮原子數 2 至 6)的仲烷胺化合物、其環氧乙烷加成物及環氧丙烷加成物。此等胺系螯合劑可單獨使用，或亦可將 2 種以上組合以使用。胺系螯合劑在鍍覆浴中的濃度較佳為 0.5 至 50g/L，再佳為 1 至 5g/L。

另外，藉由使本發明的複合鍍覆浴含有胺系螯合劑，具有可調整鎳共析率而得到高鎳共析率的優點。

【0015】 需要使複合皮膜變得緻密並且具有光澤的情況，本發明的複合鍍覆浴較佳為含有碳數 7 至 10 的芳香族醛或碳數 8 至 14 的芳香族酮。芳香族醛可列舉例如：鄰羧基苯甲醛、苯甲醛、鄰氯苯甲醛、對甲苯甲醛、大茴香醛(anisaldehyde)、對二甲胺基苯甲醛、對苯二甲醛等。作為芳香族酮，可列舉例如：亞苄丙酮、二苯甲酮、苯乙酮、對苯二甲醯基苄基氯等。此處，特佳的化合物為亞苄丙酮與鄰氯苯甲醛。其在浴中濃度分別較佳為 0.1 至 20mg/L，更佳為 0.3 至 10mg/L。

本發明的複合鍍覆浴的剩餘部分為水。

另外，由於表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽的作用而使鍍覆浴中的成分變穩定，因此本發明的複合鍍覆浴中亦可不使用分散劑。

【0016】 可使用電鍍來作為使用本發明之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴的鍍覆方法。可藉由直流或脈衝電流來進行電鍍。

浴溫通常在 25 至 50°C 的範圍，較佳為 30 至 45°C 的範圍。電流密度通常在 0.1 至 15A/dm² 的範圍，較佳為 0.5 至 10A/dm² 的範圍，以此電解條件進行電鍍為佳。又，實施鍍覆的情況，較佳為藉由送風(air blow)或噴流(jet blast)來進行液體攪拌。如此可進一步提高電流密度。

期望單獨以鋅板、鎳板、鋅球、鎳片等或此等的組合作為陽極。

陰極則是使用欲實施本發明之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜的金屬物品。雖然該金屬物品係使用鐵、鎳、銅等各種金屬及此等的合金、或是實施了鋅取代處理的鋁等金屬或合金等導電性物品，但可使用其形狀為平面等平板狀者或具有複雜外觀的形狀物品等任意物品。本發明中，鍍覆皮膜的均鍍性特別良好，而可利用於螺栓、螺帽等鎖合元件或煞車鉗等各種鑄造元件之類的形狀物品。

再者，於本發明中，能夠以被鍍覆體作為陰極，以鋅與鎳作為陽極，將鋅陽極的一部分或全部設置於被離子交換隔膜區隔的陽極室內，並使用上述鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴而對於被鍍覆體實施鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆。根據此方法，具有下述優點：可抑制、控制鍍覆液中的金屬濃度(特別是鋅濃度)隨著運轉而上升，而可得到品質穩定的鍍覆皮膜。

【0017】 使用本發明之電氣鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴所得到的鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜中，鎳共析率較佳為 5 至 18 重量%，更佳為 10 至 18 重量%，最佳為 12 至 15 重量%。SiO₂的含有率較佳為 0.3 至 5 重量%，再佳為 1.5 至 4 重量%。藉由設為這樣的鎳共析率與 SiO₂含有率，鍍覆皮膜的耐蝕性變好。此外，剩餘部分較佳為鋅。

接著，藉由實施例更具體說明本發明，但本發明不限於此等實施例。

[實施例]

【0018】 實施例 1

將氯化鋅 73g/L(鋅濃度為 35g/L)、氯化鎳六水合物 89g/L(鎳濃度為 22g/L)、氯化鉀 160g/L(總氯濃度為 140g/L)、二伸乙基三胺 2.5g/L、苯甲酸鈉 1.5g/L、乙酸鉀 105g/L、[(3-磺丙氧基)-聚乙氧基-聚異丙氧基]-β-萘醌]鉀鹽(EO 及 PO 總加

成莫耳 17 莫耳，以下相同)4g/L、亞苳丙酮 6mg/L 混合溶解於水中，使用鹽酸調整至 pH5.4，製備鍍覆浴(350 公升)。

在該浴中混合粒徑 12nm(BET)且表面具有 Al^{3+} 的陽離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-AK)50g/L 並進行攪拌以使其溶解。此時浴中的成分並未凝聚。

接著，藉由鹼脫脂、水洗、酸洗、水洗、鹼電解洗淨、水洗、鹽酸活性化、水洗的步驟對於圖 1 所示的煞車鉗進行前處理，並使用其作為陰極。使用鋅板與鎳板作為陽極，使浴溫為 35°C，以直流電源於陰極電流密度為 $2A/dm^2$ 的條件下實施鍍覆 38 分鐘。此外，鍍覆浴經過空氣發泡(空氣量：約 2,400 公升/分鐘)。

此外，圖 1 所示的煞車鉗的尺寸，如圖中的數字(mm)所示，鋅板與鎳板的尺寸如下：鋅板為長度 800mm、寬度 100mm、厚度 20mm 的板材，鎳板為長度 700mm、寬度 150mm、厚度 15mm 的板材。

此實施例中係以下述方法評價鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜的鎳共析率(%)、 SiO_2 含有率(%)、膜厚分布與耐蝕性等。評價結果顯示於表 1。

【0019】 (Ni 共析率(%)及厚度的測量方法)

使用螢光 X 光分析裝置(SII NanoTechnology 股份有限公司製，Micro Element Monitor SEA5120)測量鍍覆皮膜的鎳共析率(%)及厚度。

(SiO_2 含有率(%))

以日本電子製電子顯微鏡 SEM-EDS 進行分析。

(SST 中產生紅鏽之時間的測量方法)

SST 中產生紅鏽的時間是依據鹽水噴霧試驗方法(JIS Z2371)針對觀察處進行判斷。具體係藉由中性鹽水噴霧試驗(NSS)以目視進行確認。

【0020】 實施例 2

將氯化鋅 73g/L(鋅濃度為 35g/L)、氯化鎳六水合物 89g/L(鎳濃度為 22g/L)、氯化鉀 160g/L(總氯濃度為 140g/L)、二伸乙基三胺 2.5g/L、苯甲酸鈉 1.5g/L、乙酸鉀 105g/L、[(3-磺丙氧基)-聚乙氧基-聚異丙氧基]- β -萘醌]鉀鹽 4g/L、亞苈丙酮 6mg/L 混合溶解於水中，與實施例 1 相同地調整至 pH5.4，以製備鍍覆浴。

在該浴中混合粒徑 45nm(BET)且表面具有 Al^{3+} 的陽離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-AK-L)50g/L 並進行攪拌以使其溶解。此時浴中成分並未凝聚。

接著使用與實施例 1 相同的陰極及陽極，以與實施例 1 相同的條件進行鍍覆，與實施例 1 相同地對於所得之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜評價鎳共析率(%)、 SiO_2 含有率(%)、膜厚分布與耐蝕性等，其評價結果顯示於表 1。

【0021】 實施例 3

將氯化鋅 73g/L(鋅濃度為 35g/L)、氯化鎳六水合物 89g/L(鎳濃度為 22g/L)、氯化鉀 160g/L(總氯濃度 140g/L)、二伸乙基三胺 2.5g/L、苯甲酸鈉 1.5g/L、乙酸鉀 105g/L、[(3-磺丙氧基)-聚乙氧基-聚異丙氧基]- β -萘醌]鉀鹽 4g/L、鄰氯苯甲醛 0.5mg/L 混合溶解於水中，與實施例 1 相同地調整至 pH5.4，以製備鍍覆浴。

在該浴中混合粒徑 60nm(BET)且表面具有 Al^{3+} 的陽離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-AK-YL)50g/L 並進行攪拌以使其溶解。此時浴中成分並未凝聚。

接著使用與實施例 1 相同的陰極及陽極，以與實施例 1 相同的條件進行鍍覆，與實施例 1 相同地對於所得之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜評價鎳共析率(%)、 SiO_2 含有率(%)、膜厚分布與耐蝕性等，其評價結果顯示於表 1。

【0022】 實施例 4

將氯化鋅 94g/L(鋅濃度為 45g/L)、氯化鎳六水合物 89g/L(鎳濃度為 22g/L)、氯化鉀 165g/L、氯化銨 100g/L(總氯濃度 220g/L)、二伸乙基三胺 2.5g/L、苯甲酸

鈉 1.5g/L、乙酸鉀 19g/L、聚氧基伸乙基對異丙苯基苯醌硫酸酯鈉鹽(EO 加成莫耳 11 莫耳：日本乳化劑股份有限公司的 Newcol CMP-11-SN)2g/L、亞苳丙酮 6mg/L 混合溶解於水中，與實施例 1 相同地調整至 pH5.6，以製備鍍覆浴。

在該浴中混合粒徑 12nm(BET)且表面具有 Al^{3+} 的陽離子性膠態氧化矽 (SNOWTEX ST-AK)50g/L 並進行攪拌以使其溶解。此時浴中成分並未凝聚。

接著，使用與實施例 1 相同的陰極及陽極，並採用陰極電流密度為 $5A/dm^2$ -15 分鐘的鍍覆條件，除此之外，以與實施例 1 相同的條件進行鍍覆，與實施例 1 相同地對於所得之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜評價鎳共析率(%)、 SiO_2 含有率(%)、膜厚分布與耐蝕性等，其評價結果顯示於表 1。

【0023】比較例 1

將氯化鋅 73g/L(鋅濃度為 35g/L)、氯化鎳六水合物 89g/L(鎳濃度為 22g/L)、氯化鉀 160g/L(總氯濃度 140g/L)、二伸乙基三胺 2.5g/L、苯甲酸鈉 1.5g/L、乙酸鉀 105g/L、[(3-磺丙氧基)-聚乙氧基-聚異丙氧基]- β -萘醌]鉀鹽 4g/L、亞苳丙酮 6mg/L 混合溶解於水中，與實施例 1 相同地調整至 pH5.4，以製備鍍覆浴。

接著使用與實施例 1 相同的陰極及陽極，以與實施例 1 相同的條件進行鍍覆，與實施例 1 相同地對於所得之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜評價鎳共析率(%)、 SiO_2 含有率(%)、膜厚分布與耐蝕性等，其評價結果顯示於表 1。

【0024】比較例 2

將氯化鋅 73g/L(鋅濃度為 35g/L)、氯化鎳六水合物 89g/L(鎳濃度為 22g/L)、氯化鉀 160g/L(總氯濃度 140g/L)、二伸乙基三胺 2.5g/L、苯甲酸鈉 1.5g/L、乙酸鉀 105g/L、[(3-磺丙氧基)-聚乙氧基-聚異丙氧基]- β -萘醌]鉀鹽 4g/L、亞苳丙酮 6mg/L 混合溶解於水中，與實施例 1 相同地調整至 pH5.4，以製備鍍覆浴。

在該浴中添加粒徑 12nm(BET)的陰離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-O)50g/L，並進行攪拌以使其混合，但膠態氧化矽凝聚而未溶解於浴中，因此未實施鍍覆試驗。此比較例的結果顯示於表 1。

【0025】比較例 3

將硫酸鋅七水合物 86.3g/L(鋅濃度為 19.6g/L)、硫酸鎳六水合物 184g/L(鎳濃度為 41.1g/L)、硫酸鈉 71g/L 混合溶解於水中，使用硫酸調整至 pH2.0，以製備鍍覆浴(350 公升)。

在該浴中添加粒徑 12nm(BET)的陰離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-O)50g/L 並進行攪拌以使其混合並溶解。此時，浴中成分未凝聚。

接著，使用與實施例 1 相同的陰極及陽極，使浴溫為 50°C，以直流電源於陰極電流密度 2A/dm² 的條件下實施鍍覆 38 分鐘(比較例 3-1)。此外，與實施例 1 相同，鍍覆浴經過空氣發泡。

進一步延長鍍覆時間以使膜厚測量處 c 的膜厚與實施例大致相同為 18 μm 左右(鍍覆 57 分鐘：比較例 3-2)。

在該比較例 3-1 及 3-2 中，與實施例 1 相同地對於鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜評價鎳共析率(%)、SiO₂ 含有率(%)、膜厚分布與耐蝕性等。其評價結果顯示於表 1。

【0026】表 1 鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜的鎳共析率(%)、SiO₂ 含有率(%)、

膜厚分布與耐蝕性等的測量結果

	測量位置	膜厚 (μm)	鎳共析率 (%)	SiO ₂ 含有率(%)	紅鏽產生時間(h)	膠態氧化矽在液中的穩定性
實施例 1	a	3.1	14.2	2.0	720	溶解、穩定
	b	14.3	14.6	2.2	1000	
	c	18.5	14.5	2.1	1500	
實施例 2	a	3.0	14.2	1.8	720	溶解、穩定
	b	14.7	14.4	2.0	1000	
	c	19.1	14.5	2.1	1500	
實施例 3	a	3.0	14.2	2.1	720	溶解、穩定
	b	14.3	14.2	2.3	1000	
	c	18.4	14.6	2.1	1500	
實施例 4	a	3.2	14.2	2.1	720	溶解、穩定
	b	14.8	14.1	2.4	1000	
	c	18.8	14.5	2.0	1500	
比較例 1	a	3.2	14.2	0	360	-
	b	14.3	14.6	0	720	
	c	18.5	14.5	0	1000	
比較例 2		-	-	-	-	凝聚、不穩定
比較例 3-1	a	0.5	12.2	1.8	<24	溶解、穩定
	b	9.6	11.1	1.9	360	
	c	13.3	10.3	2.1	720	
比較例 3-2	a	0.8	12.4	1.9	<48	溶解、穩定
	b	14.1	11.5	2.0	1000	
	c	17.5	10.9	2.1	1500	

【0027】由表 1 所示的結果明確得知，根據本發明，藉由以陰極電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ -38 分鐘的條件進行鍍覆(實施例 1 至 3)及以陰極電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ -15 分鐘的條件進行鍍覆(實施例 4)，可將形狀物品的凹部 a 的鍍覆皮膜之厚度設為 $3\ \mu\text{m}$ 以上，而能夠形成均鍍性良好的電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆(實施例)。進一步可得知，鍍覆浴的 pH 在 3.5 至 6.9 的範圍內尤其是 pH4.5 至 6.0 的範圍內，且表面具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽，不會在鍍覆液中沉澱而穩定溶解，而能夠形成產生紅鏽的時間(h)在 720 小時以上的高耐蝕性的電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜。

另一方面，不含有膠態氧化矽的比較例 1 中，凹部 a 產生紅鏽的時間(h)為 360 小時，其低於 720 小時。此外，因為比較例 1 為氯化浴，雖在凹部 a 上附有 $3\ \mu\text{m}$ 以上膜厚，但若不以氧化矽成分補強，則整體的耐蝕性會降低而無法確保凹部 a 中產生紅鏽的時間為 720 小時以上。

【0028】又，使用表面不具有選自 3 價至 7 價之群組中的至少 1 種金屬陽離子的陰離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-O)的比較例 2 中，雖充分攪拌鍍覆浴以進行混合，但膠態氧化矽凝聚而未溶解於浴中，因此無法進行鍍覆試驗。

相對於此，與比較例 2 使用 pH5.4 的氯化物浴不同，比較例 3 中係使用 pH2.0 的硫酸鍍覆浴，其中陰離子性膠態氧化矽(SNOWTEX ST-O)並未在硫酸鍍覆浴中沉澱而穩定溶解。然而，與實施例 1 至 3 相同地以陰極電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 的條件鍍覆 38 分鐘時，形狀物品的凹部 a 的鍍覆皮膜之厚度為極薄的 $0.5\ \mu\text{m}$ ，均鍍性不佳，產生紅鏽的時間(h)未達 24 小時，而無法形成高耐蝕性的電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜(比較例 3-1)。

再者，雖延長鍍覆時間(鍍覆 57 分鐘：比較例 3-2)，膜厚測量處 c 的膜厚變厚至 $17.5 \mu\text{m}$ ，但形狀物品的凹部 a 的鍍覆皮膜的厚度為極薄的 $0.8 \mu\text{m}$ ，均鍍性不佳，產生紅鏽的時間(h)未達 48 小時，無法形成高耐蝕性的電性鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆皮膜(比較例 3-2)。

【符號說明】

【0029】

a: 測量位置(凹部)

b: 測量位置

c: 測量位置(量處)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，該鍍覆浴的 pH 為 4.5 至 6.9，且含有鋅離子、鎳離子、膠態氧化矽及氟化物離子，其中，膠態氧化矽為表面具有選自 3 價的鐵陽離子、3 價的鋁陽離子、3 價的鈦陽離子、4 價的銻陽離子、4 價的釩陽離子及 5 價的銻陽離子中的至少 1 種金屬陽離子的陽離子性膠態氧化矽。

【請求項2】 如請求項 1 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，該鍍覆浴的 pH 為 4.5 至 6.0。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有胺系螯合劑。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有磺酸鹽，該磺酸鹽係對於萘酚或異丙苯基酚加成環氧乙烷、環氧丙烷或環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物而成者。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有芳香族羧酸及/或其鹽。

【請求項6】 如請求項 5 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其中，芳香族羧酸及/或其鹽為苯甲酸、苯甲酸鹽或此等的組合。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有芳香族醛及/或芳香族酮。

【請求項8】 如請求項7所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其中，芳香族醛及芳香族酮分別為鄰氯苯甲醛、亞苄丙酮。

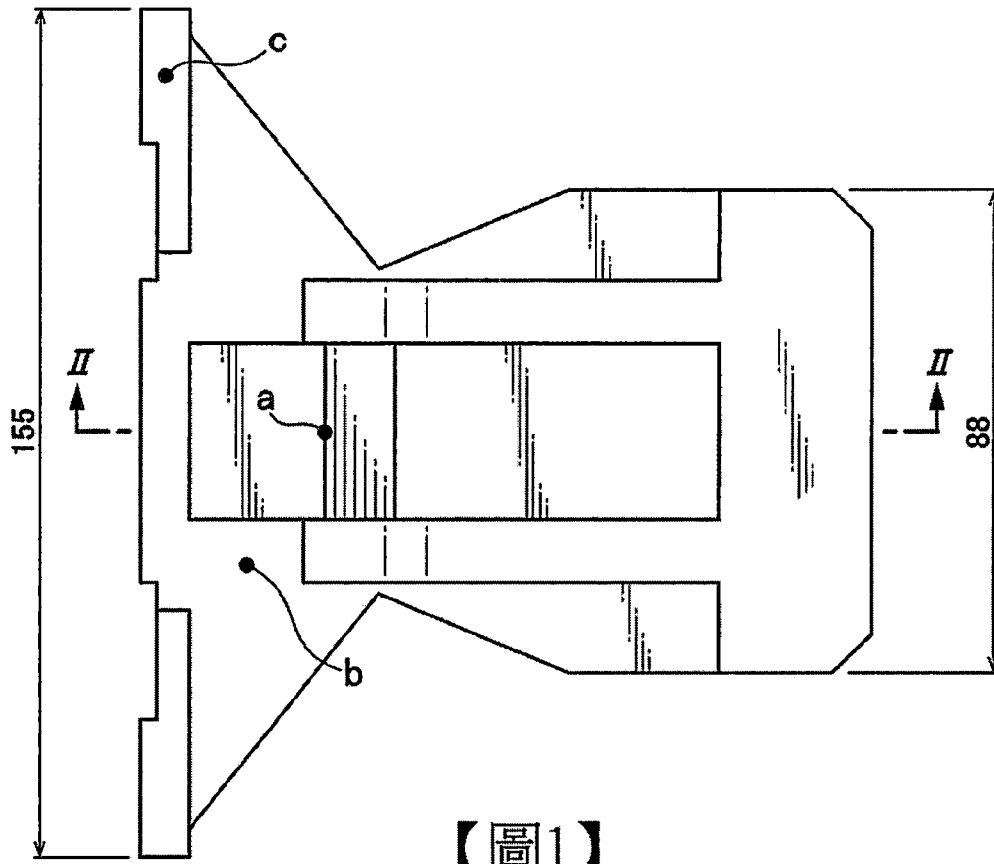
【請求項9】 如請求項 1 或 2 所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其含有選自由氨、銨鹽、乙酸、乙酸鹽、硼酸及硼酸鹽所組成之群組中的至少一種以上的緩衝劑。

【請求項10】 如請求項1或2所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴，其不含有硫酸離子。

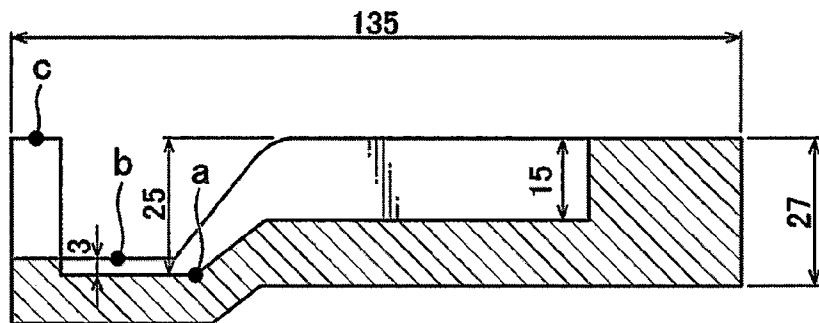
【請求項11】 一種鍍覆方法，其包含下列步驟：以被鍍覆體作為陰極，以鋅、鎳或此等兩者作為陽極，使用如請求項 1 至 10 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴而對於被鍍覆體實施鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆。

【請求項12】 一種鍍覆方法，其包含下列步驟：以被鍍覆體作為陰極，以鋅與鎳作為陽極，並將鋅陽極的一部分或全部設置於被離子交換隔膜區隔的陽極室內，使用如請求項 1 至 10 中任一項所述之鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆浴而對於被鍍覆體實施鋅-鎳-氧化矽複合鍍覆。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】