



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102341530 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201080010392. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 04

G25D 3/58 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-050438 2009. 03. 04 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/053524 2010. 03. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02010/101212 JA 2010. 09. 10

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 和田由纪子

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

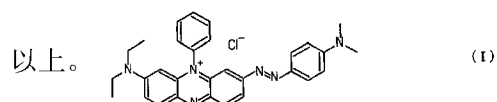
权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

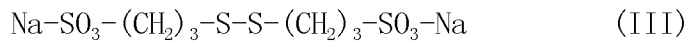
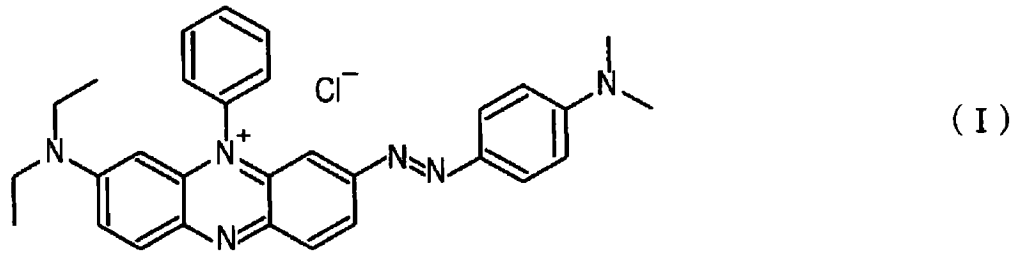
铜-锌合金电镀浴及使用其的镀覆方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够形成提高了布散能力的铜-锌合金镀覆膜的铜-锌合金电镀浴、及使用其的镀覆方法。其为作为添加剂含有选自由下述式(I)~(III)所示的化合物所组成组中的至少一种化合物的铜-锌合金电镀浴;式(II)中, R<sub>1</sub>为低级亚烷基、R<sub>2</sub>为H或低级烷基,重均分子量为10<sup>3</sup>~10<sup>5</sup>。这些添加物可单独使用,也可并用2种



1. 一种铜-锌合金电镀浴,其特征在于,作为添加剂含有选自由下述式(I)~(III)所示的化合物所组成组中的至少一种化合物:



式(II)中, $R_1$ 为低级亚烷基、 $R_2$ 为H或低级烷基,重均分子量为 $10^3 \sim 10^5$ 。

2. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其作为添加剂含有所述式(I)、所述式(II)和/或所述式(III)所示的化合物。

3. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其含有所述式(II)所示的化合物和卤素离子。

4. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其含有选自铜盐、锌盐、焦磷酸碱金属盐、氨基酸及其盐中的至少一种物质。

5. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其含有选自碱金属氢氧化物盐及碱土金属氢氧化物盐中的至少一种物质。

6. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其中,所述添加剂的添加量为 $1 \sim 5000\text{mg/L}$ 。

7. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其中,pH为 $8 \sim 14$ 的范围。

8. 根据权利要求4所述的铜-锌合金电镀浴,其中,所述氨基酸为组氨酸。

9. 根据权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,其含有硝酸离子。

10. 一种铜-锌合金电镀方法,其特征在于,使用权利要求1所述的铜-锌合金电镀浴,在使阴极电流密度为 $0.5\text{A/dm}^2 \sim 14\text{A/dm}^2$ 的范围内进行电镀处理。

11. 一种金属帘线,其特征在于,其由通过权利要求10所述的铜-锌合金电镀方法进行了镀覆处理的金属丝构成。

## 铜 - 锌合金电镀浴及使用其的镀覆方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铜 - 锌合金电镀浴及使用其的镀覆方法, 详细而言, 涉及可形成提高了布散能力的铜 - 锌合金镀覆膜的铜 - 锌合金电镀浴及使用其的镀覆方法。

### 背景技术

[0002] 目前, 为了赋予金属制品、塑料制品、陶瓷制品等黄铜色的金属光泽和色调, 铜 - 锌合金镀覆作为装饰镀覆在工业上被广泛使用。但是, 由于以往的镀覆浴含有大量的氰化合物, 因而其毒性成为很大的问题, 另外, 含氰化合物废液的处理负担也很大。

[0003] 作为相关解决方法, 目前报道了许多不使用氰化合物的铜 - 锌合金镀覆方法。例如, 连续镀覆是用于将黄铜镀覆施于被镀覆制品的实际方法, 在所述方法中, 通过电沉积将铜镀层和锌镀层依次镀覆在被镀覆制品表面上, 接着实施热扩散工序。在连续黄铜镀覆的情况下, 通常使用焦磷酸铜镀覆溶液和酸性的硫酸锌镀覆溶液 (例如专利文献 1)。

[0004] 另一方面, 作为同时镀覆铜 - 锌的方法, 还报道了不含氰化合物的铜 - 锌合金电镀浴, 提出了酒石酸浴、添加了组氨酸作为络合剂的焦磷酸钾浴 (例如专利文献 2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 : 日本特开平 5-98496 号公报

[0008] 专利文献 2 : 日本特公平 3-20478 号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 已知上述不含氰化合物的焦磷酸浴在铜镀覆中布散能力良好, 但在铜 - 锌合金镀覆中却无法获得充分的布散能力。即, 虽然可获得铜 - 锌合金镀覆膜, 但由于易在镀覆膜上产生烧损 (burnt deposit)、布散能力差 (由于易发生不均), 因而存在在细小区域内没有附着镀层的问题。

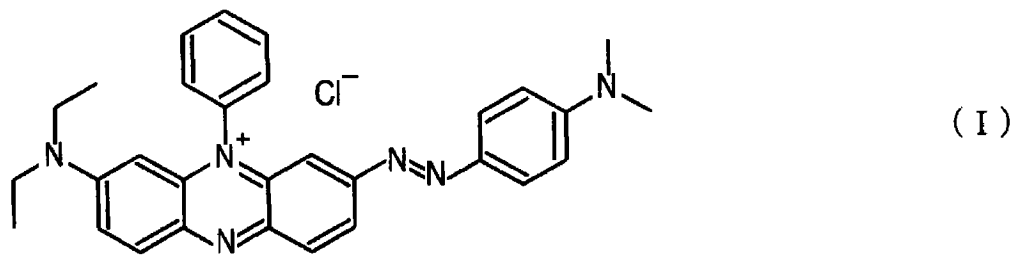
[0011] 因而, 本发明的目的在于提供可形成提高了布散能力的铜 - 锌合金镀覆膜的铜 - 锌合金电镀浴及使用其的镀覆方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究, 结果发现, 通过添加在酸性电镀铜中被利用较多的添加剂, 从而在焦磷酸镀覆浴中也可改善布散能力、降低表面粗糙度, 从而完成了本发明。

[0014] 即, 本发明的铜 - 锌合金电镀浴的特征在于, 作为添加剂含有选自由下述式 (I) ~ (III) 所示的化合物所组成组中的至少一种化合物:

[0015]



[0016]  $R_2-O-(R_1-O)_n-R_2$  (II)

[0017]  $Na-SO_3-(CH_2)_3-S-S-(CH_2)_3-SO_3-Na$  (III)

[0018] (式(II)中,  $R_1$  为低级亚烷基、 $R_2$  为 H 或低级烷基, 重均分子量为  $10^3 \sim 10^5$ 。)

[0019] 本发明的铜-锌合金电镀浴中, 优选作为添加剂含有所述式(I)、所述式(II)和/或所述式(III)所示的化合物, 另外优选含有卤素离子, 进一步优选含有选自铜盐、锌盐、焦磷酸碱金属盐和氨基酸及其盐中的至少一种物质, 另外优选含有选自碱金属氢氧化物盐及碱土金属氢氧化物盐中的至少一种物质。另外, 本发明的铜-锌合金电镀浴中, 优选所述添加剂的添加量为  $1 \sim 5000\text{mg/L}$ , 进一步优选 pH 为  $8 \sim 14$  的范围, 进一步还优选所述氨基酸为组氨酸, 更加优选含有硝酸离子。

[0020] 另外, 本发明的铜-锌合金电镀方法的特征在于, 使用本发明的铜-锌合金电镀浴, 在使阴极电流密度为  $0.5\text{A/dm}^2 \sim 14\text{A/dm}^2$  的范围内进行电镀处理。

[0021] 进而, 本发明的金属帘线(cord)的特征在于, 由通过本发明的铜-锌合金电镀方法进行了镀覆处理的金属丝构成。

[0022] 发明的效果

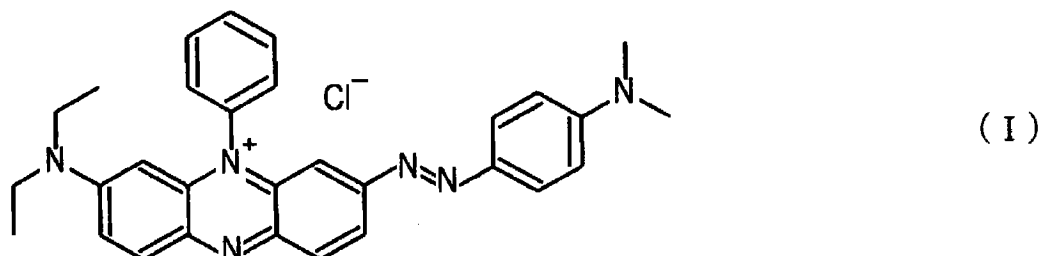
[0023] 本发明能够提供可形成提高了布散能力的铜-锌合金镀覆膜的铜-锌合金电镀浴、及使用其的镀覆方法, 另外, 可获得铜-锌合金镀覆膜的表面粗糙度参数有所降低的金属帘线。

### 具体实施方式

[0024] 以下, 对本发明的优选实施方式详细地进行说明。

[0025] 本发明的铜-锌合金电镀浴重要的是作为添加剂含有下述式(I)~(III)所示的化合物中的至少一种化合物:

[0026]



[0027]  $R_2-O-(R_1-O)_n-R_2$  (II)

[0028] (这里,  $R_1$  为低级亚烷基、 $R_2$  为 H 或低级烷基, 重均分子量为  $10^3 \sim 10^5$ 。)

[0029] (以下也称作“聚氧化烯衍生物”。)

[0030]  $Na-SO_3-(CH_2)_3-S-S-(CH_2)_3-SO_3-Na$  (III)

[0031] (双(3-磺丙基)二硫化二钠, 以下也称作“SPS”)。通过使用 JGB、聚氧化烯衍生

物或 SPS 作为铜 - 锌合金电镀浴的添加剂, 可以提高铜 - 锌合金镀覆膜的布散能力。予以说明, 作为聚氧化烯衍生物, 例如可优选使用聚乙二醇。另外, 聚乙二醇的重均分子量优选为 3000 ~ 8000。

[0032] 这些添加剂可单独使用, 还可并用 2 种以上。例如可以同时添加 JGB 和聚氧化烯衍生物和 / 或 SPS。

[0033] 上述添加剂的添加量优选分别为 1 ~ 5000mg/L。其原因在于, 当添加剂的添加量小于 1mg/L 时, 无法获得添加添加剂时的效果, 而超过 5000mg/L 时, 铜 - 锌合金镀覆膜的布散能力反而恶化。更优选: 在 JGB 的情况下为 100 ~ 1000mg/L 的范围, 在聚氧化烯衍生物及 SPS 的情况下为 10 ~ 1000mg/L 的范围。

[0034] 另外, 使用聚氧化烯衍生物作为添加剂时, 优选含有卤素离子。通过添加卤素离子, 可良好地获得本发明的效果。作为卤素离子, 优选氯化物离子, 其添加量为 5mg/L ~ 500mg/L。

[0035] 上述添加剂可优选用于含有选自铜盐、锌盐、焦磷酸碱金属盐和氨基酸及其盐中的至少一种物质的铜 - 锌合金电镀浴中。

[0036] 作为铜盐, 只要是作为镀覆浴的铜离子源而公知的物质则均可使用, 例如可举出焦磷酸铜、硫酸铜、氯化铜、氨基磺酸铜、乙酸铜、碱式碳酸铜、溴化铜、甲酸铜、氢氧化铜、氧化铜、磷酸铜、氟硅酸铜、硬脂酸铜、柠檬酸铜等, 可仅使用这些中的 1 种, 也可使用 2 种以上。

[0037] 作为锌盐, 只要是作为镀覆浴的锌离子源而公知的物质则均可使用, 例如可举出焦磷酸锌、硫酸锌、氯化锌、氨基磺酸锌、氧化锌、乙酸锌、溴化锌、碱式碳酸锌、草酸锌、磷酸锌、氟硅酸锌、硬脂酸锌、乳酸锌等, 可仅使用其中的 1 种, 也可使用 2 种以上。

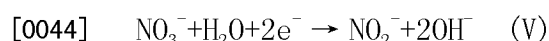
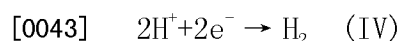
[0038] 予以说明, 溶解于镀覆浴中的铜及锌之和优选为 0.03 ~ 0.30mol/L 的范围。小于 0.03mol/L 时, 铜的析出优先进行, 难以获得良好的铜 - 锌合金镀覆膜。另一方面, 超过 0.30mol/L 时, 镀覆膜的表面无法获得光泽。

[0039] 另外, 作为焦磷酸碱金属盐只要是公知的物质则均可使用, 例如可举出焦磷酸钾、焦磷酸钠等。

[0040] 进而, 本发明的铜 - 锌合金电镀浴中使用的氨基酸或其盐的浓度为 0.08mol/L ~ 0.22mol/L、优选为 0.10mol/L ~ 0.13mol/L 的范围。氨基酸或其盐的浓度小于 0.08mol/L 时, 在为高电流密度的情况下, 无法获得均匀的铜 - 锌合金镀覆膜, 另一方面, 氨基酸或其盐的浓度超过 0.22mol/L 时, 合金镀覆膜的铜的组成提高, 仍然无法获得作为目标的组成均匀的铜 - 锌合金镀覆膜。

[0041] 作为氨基酸, 只要是公知的物质则均可使用, 例如可举出甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、脯氨酸、色氨酸、组氨酸等  $\alpha$ -氨基酸或其盐酸盐、钠盐等, 优选组氨酸。予以说明, 可仅使用其中的 1 种, 也可使用 2 种以上。

[0042] 另外, 本发明的铜 - 锌合金电镀浴中还优选含有硝酸离子。在镀覆浴中, 认为发生下述式 (IV)、(V) 所示的反应:



[0045] 在不存在硝酸离子的条件下, 式 (IV) 的反应与金属的析出竞争性地进行, 因而产

生氢气并附着在电极表面上。其结果,阻碍了金属离子向该部位的供给,在进行了规定时间的镀覆处理的镀覆层上,表面的粗糙度增大、镀覆层的内部也变得疏松,无法获得均匀的镀覆膜。另一方面,当硝酸离子存在于镀覆浴中时,相比较于式(IV)的反应,式(V)的反应优先与金属的析出同时进行。这里,由于式(V)的产物是 $\text{NO}_2^-$ ,因而迅速地从电极表面脱离,所以不会妨碍金属的析出。因此,认为实施了规定时间的镀覆处理的被镀覆对象物的表面平滑、所得的镀覆膜也变得致密。予以说明,本发明中,所用的硝酸盐并无特别限定,只要是公知的硝酸盐则均可使用。

[0046] 本发明的镀覆浴中的硝酸离子的浓度优选为 $0.001 \sim 0.050\text{mol/L}$ 的范围。硝酸离子浓度超过 $0.050\text{mol/L}$ 时,由于硝酸离子的还原反应,消耗很多电流,结果用于形成镀覆膜的电流减少,因而镀覆膜的生产率降低。另一方面,硝酸离子浓度不足 $0.001\text{mol/L}$ 时,无法充分抑制氢气的产生,结果无法良好地获得硝酸离子的添加效果。

[0047] 另外,本发明的铜-锌合金电镀浴优选使pH为 $8 \sim 14$ 。当pH不足8时,无法获得具有光泽的均匀的铜-锌合金覆膜,另一方面,pH超过14时,导致电流效率降低。另外,本发明的铜-锌合金电镀浴的pH调节可优选使用氢氧化钠、氢氧化钾这样的碱金属氢氧化物及氢氧化钙这样的碱土金属氢氧化物,优选氢氧化钾。

[0048] 接着,说明本发明的铜-锌合金电镀方法。

[0049] 使用了本发明的铜-锌合金电镀浴的镀覆方法为如下方法:使用本发明的铜-锌合金电镀浴,在 $0.5\text{A/dm}^2 \sim 14\text{A/dm}^2$ 的宽范围的电流密度下进行镀覆处理。使用本发明的铜-锌合金电镀浴实施铜-锌合金电镀时,可以采用通常的电镀方法。例如,可以在浴温 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 左右、无搅拌下或机械搅拌下或空气搅拌下进行电镀。此时,作为阳极,只要是通常用于铜-锌合金的电镀的阳极则均可使用。通过使用本发明的铜-锌合金电镀浴,可以在 $0.5\text{A/dm}^2 \sim 14\text{A/dm}^2$ 以下的宽范围的电流密度下进行镀覆处理,可形成较以往生产率良好、具有光泽的均匀的铜-锌合金镀覆膜。

[0050] 在进行上述电镀处理之前,可以依照通常方法对被镀覆体实施抛光研磨、脱脂、稀酸浸渍等通常的前处理,或者还可实施光泽镀镍等基底镀覆(base plating)。另外,在镀覆后也可进行水洗、热水洗、干燥等通常进行的操作,进而,还可根据需要进行在重铬酸稀溶液中的浸渍、透明涂装(clear coat)等。

[0051] 本发明中,作为被镀覆体并无特别限定,只要是通常可实施铜-锌合金电镀覆膜的物质则均可使用,例如可以举出以用于橡胶物品增强用钢丝帘线的金属丝为代表的金属制品、塑料制品、陶瓷制品等。

[0052] 以下使用实施例更加详细地说明本发明。

[0053] 依照下述表1~3分别显示的铜-锌合金电镀浴的组成,调制实施例1~10及比较例1~3的铜-锌合金电镀浴,制作镀覆浴后,立即依照下述同一表格中的镀覆条件进行铜-锌合金电镀处理。予以说明,作为被镀覆体使用铁丝。对所得的铜-锌合金镀覆膜分析镀层的附着量及合金组成。另外,对所得铜-锌合金镀覆膜的表面粗糙度及所得铁丝与橡胶的密合性的耐久性进行评价。下面叙述评价方法。另外,使被镀覆体为铁板,在相同条件下仅改变阴极电流密度,确认可获得具有光泽的均匀镀覆膜的阴极电流密度范围。将所得结果一并记载于同一表格中。

[0054] (表面粗糙度)

[0055] 使用激光显微镜观察铜-锌合金镀覆膜的表面粗糙度,获得粗糙度参数 Ra、Rv、Rz。将所得结果一并记载于同一表格中。

[0056] <Ra>

[0057] Ra 依照镀覆对象物表面的中心线平均粗糙度 (Ra) 求得。

$$[0058] \quad Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

[0059] 中心线平均粗糙度的计算为如下:从粗糙度曲线中在其中心线方向上截取测定长度 L 的部分,以该截取部分的中心线为 X 轴、纵倍率的方向为 Y 轴,用  $y = f(x)$  表示粗糙度曲线,此时,以微米单位 ( $\mu\text{m}$ ) 表示上述式所得的 Ra 值。

[0060] <Rv>

[0061] 最大谷深 (Rv) 的计算为如下:从粗糙度曲线中在其中心线方向上截取测定长度 L 的部分,以微米单位 ( $\mu\text{m}$ ) 表示粗糙度曲线的谷深  $Z_v$  的最大值。

[0062] <Rz>

[0063] 最大高度粗糙度 (Rz) 的计算为如下:从粗糙度曲线中在其中心线方向上截取测定长度 L 的部分,以微米单位 ( $\mu\text{m}$ ) 表示以粗糙度曲线的峰高  $Z_p$  最大值与谷深  $Z_v$  最大值之和所示的值。

[0064] (耐久性)

[0065] 以 12.5mm 间隔平行排列实施了铜-锌合金镀覆处理的铁丝,用橡胶组合物进行上下涂覆,在 160℃ 下对其硫化 20 分钟,制作宽 12.5mm 的橡胶-铁丝复合体。在 70℃、相对湿度 100% 下使其劣化 2 天、3 天、4 天,然后根据 ASTM D-2229 从各样品中将铁丝抽出,用 0 ~ 100% 表示附着于铁丝的橡胶的包覆率,作为耐久性的指标。数值越大,则耐久性越高、越好。将结果一并记载于表 1 ~ 3。

[0066] [表 1]

[0067]

|                           |  | 实施例1           | 实施例2           | 实施例3           | 实施例4           | 比较例1           |       |
|---------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| 浴<br>质<br>量<br>比<br>(g/L) | 硫酸铜  | 25.1           | 25.1           | 25.1           | 25.1           | 25.1           |       |
|                           | 硫酸锌  | 20.2           | 20.2           | 20.2           | 20.2           | 20.2           |       |
|                           | 焦磷酸钾   | 347.7          | 347.7          | 347.7          | 347.7          | 347.7          |       |
|                           | 组氨酸  | 15.67          | 15.67          | 15.67          | 15.67          | 15.67          |       |
|                           | JGB  | 0.1            | 0.1            | 0.1            | 0.1            | 0              |       |
|                           | PEG* <sup>1</sup>                                  | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |       |
|                           | HCl  | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |       |
|                           | SPS  | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |       |
|                           | 氢氧化钾   | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 |       |
|                           | 硝酸钾  | 0              | 0              | 0.08           | 0.45           | 0              |       |
| 镀<br>覆<br>条<br>件          | pH   | 11.0           | 11.0           | 11.0           | 11.0           | 11.0           |       |
|                           | 浴温度(°C)  | 30             | 30             | 30             | 30             | 30             |       |
|                           | 阴极电流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> )                     | 1.2            | 6.0            | 1.2            | 6.0            | 1.2            |       |
|                           | 镀覆时间(秒)  | 300            | 120            | 300            | 120            | 300            |       |
| 评<br>价                    | 镀层附着量<br>(mg/cm <sup>2</sup> )                     | 0.18           | 0.28           | 0.15           | 0.22           | 0.20           |       |
|                           | 组成(Cu%)  | 62.6           | 62.4           | 62.2           | 61.8           | 61.7           |       |
|                           | 表面<br>粗糙度<br>(μm)                                  | Ra             | 0.133          | 0.126          | 0.123          | 0.138          | 0.533 |
|                           |  | Rv             | 0.342          | 0.353          | 0.339          | 0.371          | 1.139 |
|                           |  | Rz             | 0.705          | 0.657          | 0.678          | 0.602          | 2.355 |
|                           | 光泽-均匀电流密<br>度范围* <sup>2</sup> (A/dm <sup>2</sup> ) | 0.5~10         | 0.5~10         | 0.5~14         | 0.5~14         | 0.5~10         |       |
|                           | 耐久<br>性<br>(%)                                     | 第2天            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100   |
| 第3天                       |  | 40             | 35             | 40             | 40             | 20             |       |
| 第4天                       |  | 10             | 10             | 10             | 10             | 5              |       |

[0068] ※1:聚乙二醇(重均分子量:5000)

[0069] ※2:能够获得有光泽的、均匀的铜-锌合金镀覆膜的电流密度范围

[0070] [表2]

[0071]



|                           |  | 比较例 2           | 实施例 5           | 实施例 6           | 实施例 7           |       |
|---------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 浴<br>质<br>量<br>比<br>(g/L) | 硫酸铜  | 25.1            | 25.1            | 25.1            | 25.1            |       |
|                           | 硫酸锌  | 20.2            | 20.2            | 20.2            | 20.2            |       |
|                           | 焦磷酸钾   | 347.7           | 347.7           | 347.7           | 347.7           |       |
|                           | 组氨酸  | 15.67           | 15.67           | 15.67           | 15.67           |       |
|                           | JGB  | 0               | 0.1             | 0.1             | 0.5             |       |
|                           | PEG <sup>*1</sup>                                    | 0               | 0.3             | 0.3             | 0.6             |       |
|                           | HCl  | 0               | 0.05            | 0.05            | 0.1             |       |
|                           | SPS  | 0               | 0.01            | 0.01            | 0.05            |       |
|                           | 氢氧化钾   | 在用于调节<br>pH 时投入 | 在用于调节<br>pH 时投入 | 在用于调节<br>pH 时投入 | 在用于调节<br>pH 时投入 |       |
|                           | 硝酸钾  | 0               | 0               | 0               | 0               |       |
| 镀<br>覆<br>条<br>件          | pH   | 11.0            | 11.0            | 11.0            | 11.0            |       |
|                           | 浴温度(°C)  | 30              | 30              | 30              | 30              |       |
|                           | 阴极电流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> )                       | 6.0             | 1.0             | 6.0             | 1.0             |       |
|                           | 镀覆时间(秒)  | 120             | 300             | 120             | 300             |       |
| 评<br>价                    | 镀层附着量<br>(mg/cm <sup>2</sup> )                       | 0.31            | 0.23            | 0.26            | 0.21            |       |
|                           | 组成(Cu%)  | 61.8            | 60.4            | 60.0            | 60.6            |       |
|                           | 表面<br>粗糙度<br>( $\mu$ m)                              | Ra              | 0.606           | 0.158           | 0.132           | 0.118 |
|                           |  | Rv              | 1.381           | 0.369           | 0.351           | 0.334 |
|                           |  | Rz              | 3.486           | 0.680           | 0.608           | 0.672 |
|                           | 光泽 - 均匀电流密<br>度范围 <sup>*2</sup> (A/dm <sup>2</sup> ) | 0.5~10          | 0.5~10          | 0.5~10          | 0.5~10          |       |
|                           | 耐久<br>性<br>(%)                                       | 第 2 天           | 100             | 100             | 100             | 100   |
| 第 3 天                     |  | 10              | 40              | 20              | 35              |       |
| 第 4 天                     |  | 0               | 10              | 5               | 10              |       |

[0072] ※1:聚乙二醇(重均分子量:5000)

[0073] ※2:能够获得有光泽的、均匀的铜-锌合金镀覆膜的电流密度范围

[0074] [表 3]

|                           |  | 实施例8           | 实施例9           | 实施例10          | 比较例3           |       |
|---------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| 浴<br>质<br>量<br>比<br>(g/L) | 硫酸铜  | 25.1           | 25.1           | 25.1           | 25.1           |       |
|                           | 硫酸锌  | 20.2           | 20.2           | 20.2           | 20.2           |       |
|                           | 焦磷酸钾   | 347.7          | 347.7          | 347.7          | 347.7          |       |
|                           | 组氨酸  | 15.67          | 15.67          | 15.67          | 15.67          |       |
|                           | JGB  | 0.5            | 0              | 0              | 0              |       |
|                           | PEG <sup>※1</sup>                                  | 0.6            | 0.3            | 0              | 0              |       |
|                           | HCl  | 0.1            | 0              | 0              | 0              |       |
|                           | SPS  | 0.05           | 0              | 0.01           | 0              |       |
|                           | 氢氧化钾   | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 | 在用于调节<br>pH时投入 |       |
|                           | 硝酸钾  | 0              | 0              | 0              | 0              |       |
| [0075] 镀<br>覆<br>条<br>件   | pH   | 11.0           | 11.0           | 11.0           | 11.0           |       |
|                           | 浴温度(°C)  | 30             | 30             | 30             | 30             |       |
|                           | 阴极电流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> )                     | 6.0            | 1.0            | 1.0            | 1.0            |       |
|                           | 镀覆时间(秒)  | 120            | 300            | 300            | 300            |       |
| 评<br>价                    | 镀层附着量<br>(mg/cm <sup>2</sup> )                     | 0.28           | 0.20           | 0.19           | 0.20           |       |
|                           | 组成(Cu%)  | 61.8           | 62.4           | 62.3           | 60.1           |       |
|                           | 表面<br>粗糙度<br>(μm)                                  | Ra             | 0.120          | 0.162          | 0.168          | 0.447 |
|                           |  | Rv             | 0.325          | 0.392          | 0.415          | 1.268 |
|                           |  | Rz             | 0.639          | 0.671          | 0.693          | 2.142 |
|                           | 光泽-均匀电流密<br>度范围 <sup>※2</sup> (A/dm <sup>2</sup> ) | 0.5~10         | 0.5~10         | 0.5~10         | 0.5~10         |       |
|                           | 耐<br>久<br>性<br>(%)                                 | 第2天            | 100            | 100            | 100            | 100   |
| 第3天                       |  | 20             | 40             | 40             | 20             |       |
| 第4天                       |  | 5              | 15             | 20             | 5              |       |

[0076] ※1:聚乙二醇(重均分子量:5000)

[0077] ※2:能够获得有光泽的、均匀的铜-锌合金镀覆膜的电流密度范围

[0078] 由表1~3的结果可知,通过本发明的铜-锌合金电镀浴可以获得布散能力良好的铜-锌合金电镀覆膜。另外可知,在电流密度 $0.5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 14\text{A}/\text{dm}^2$ 的范围内,可获得具有光泽的均匀的铜-锌合金镀覆膜。另外还可知,使用本发明的铜-锌合金电镀浴时,由于镀覆膜的布散能力良好,因而所得被镀覆体与橡胶的密合性优异。