(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5657199号
(P5657199)
(45)発行日　平成27年1月21日(2015.1.21)　(24)登録日　平成26年12月5日(2014.12.5)

(51)Int.Cl.　　F I
C25D 3/58 (2006.01)　　C25D 3/58
C25D 7/06 (2006.01)　　C25D 7/06　R

請求項の数 2　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2008-227549(P2008-227549)
(22)出願日　平成20年9月4日(2008.9.4)
(65)公開番号　特開2010-59508(P2010-59508A)
(43)公開日　平成22年3月18日(2010.3.18)
審査請求日　平成23年8月25日(2011.8.25)

前置審査

(73)特許権者　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋三丁目１番１号
(74)代理人　100096714
弁理士　本多　一郎
(72)発明者　菅野　裕士
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　山本　由紀子
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内

審査官　伊藤　寿美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銅－亜鉛合金電気めっき浴

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
銅塩と、亜鉛塩と、ピロリン酸イオンとを含有する銅－亜鉛合金電気めっき浴において、銅イオンおよび亜鉛イオンの総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）と添加するピロリン酸イオンの容積モル濃度Ｐ（ｍｏｌ／Ｌ）の比（Ｐ／Ｍ）が２．０～３．２の範囲であり、かつ、カルボン酸基を有する有機化合物を含有せず、前記総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）が０．０３～０．０８（ｍｏｌ／Ｌ）の範囲であることを特徴とする銅－亜鉛合金電気めっき浴。
【請求項２】
請求項１記載の銅－亜鉛合金電気めっき浴を用いてめっき処理がなされた金属ワイヤを用いたことを特徴とする金属コード。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は銅－亜鉛合金電気めっき浴（以下、単に「めっき浴」とも称す）に関し、詳しくは、耐腐食性が向上した銅－亜鉛合金めっき層を形成することができ、かつ、目的組成を有する均一で光沢のある銅－亜鉛合金めっき層を幅広い電流密度で得ることができる銅－亜鉛合金電気めっき浴に関する。
【背景技術】
【０００２】

現在、銅‐亜鉛合金めっきは、金属製品、プラスチック製品、セラミック製品等に真鍮色の金属光沢および色調を与えるため、装飾めっきとして工業的に広く用いられている。しかし、従来のめっき浴はシアン化合物を多量に含んでいるため、その毒性が大きな問題となっており、また、含シアン化合物廃液の処理負担も大きなものであった。

【０００３】

かかる解決手段として、今日、シアン化合物を用いない銅‐亜鉛合金めっき方法が多数報告されている。例えば、逐次めっき方法は、黄銅めっきを被めっき製品に施すための実際的な方法であり、かかる方法においては、電着によって銅めっき層と亜鉛めっき層が被めっき製品表面に順次めっきされ、ついで、熱拡散工程が施される。逐次黄銅めっき方法の場合、ピロリン酸銅めっき溶液と酸性の硫酸亜鉛めっき溶液が通常使用されている（例えば、特許文献１）。

【０００４】

また、錯化剤として酒石酸やグルコヘプトン酸を添加した硫酸銅および硫酸亜鉛を金属源とした浴を用いためっき浴が提案されている（例えば、特許文献２）。

【特許文献１】特開平５－９８４９６号公報

【特許文献２】特公平３－２０４７８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、特許文献１に記載されているような逐次めっき方法では、銅めっき層形成工程、亜鉛めっき層形成工程および熱拡散工程、と処理工程が多く、複雑であるため、作業効率が悪いという欠点がある。また、特許文献２に記載されている方法を用いた場合、シアン浴のような毒性の問題は解消するが、通常、ｐＨが１１以上という高ｐＨ領域でめっき処理がなされるため、元来低ｐＨ領域で良好なめっき層が得られる硫酸金属塩を浴中に含有している場合は、めっき層の付着力の低下が発生するという問題がある。

【０００６】

また、めっき層内にカルボン酸基を有する有機化合物が取り込まれることで、めっき下地金属が露出した際に、大気中の酸素および水分により銅‐亜鉛合金めっき層と下地金属との間で発生する腐食を促進するという問題も有している。

【０００７】

そこで本発明の目的は、耐腐食性が向上した銅‐亜鉛合金めっき層を形成することができ、かつ、目的組成を有する均一で光沢のある銅‐亜鉛合金めっき層を幅広い電流密度で得ることができる銅‐亜鉛合金電気めっき浴を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、銅‐亜鉛合金電気めっき浴の構成を下記のとおりとすることにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００９】

すなわち、本発明の銅‐亜鉛合金電気めっき浴は、銅塩と、亜鉛塩と、ピロリン酸イオンとを含有する銅‐亜鉛合金電気めっき浴において、銅イオンおよび亜鉛イオンの総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）と添加するピロリン酸イオンの容積モル濃度Ｐ（ｍｏｌ／Ｌ）の比（Ｐ／Ｍ）が２．０～３．２の範囲であり、かつ、カルボン酸基を有する有機化合物を含有せず、前記総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）が０．０３～０．０８（ｍｏｌ／Ｌ）の範囲であるしないことを特徴とするものである。

【００１１】

また、本発明の金属コードは、本発明の銅‐亜鉛合金電気めっき浴を用いてめっき処理がなされた金属ワイヤを用いたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、銅‐亜鉛合金電気めっき浴を上記構成にしたことにより、耐腐食性が向上した銅‐亜鉛合金めっき層を形成することができ、かつ、目的組成を有する均一で光沢のある銅‐亜鉛合金めっき層を幅広い電流密度で得ることが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

本発明の銅‐亜鉛合金電気めっき浴は、銅塩と、亜鉛塩と、ピロリン酸イオンとを含有する銅‐亜鉛合金めっき浴である。本発明においては、めっき浴中に含まれる銅イオンおよび亜鉛イオンの総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）と添加するピロリン酸イオンの容積モル濃度Ｐ（ｍｏｌ／Ｌ）の比（Ｐ／Ｍ）を２．０～３．２の範囲とすることが重要である。ピロリン酸イオンを錯化剤として用いることにより、めっき下地金属が露出した際の腐食を有機化合物が促進するというという問題を解決することができる。

【００１４】

また、Ｐ／Ｍの範囲を２．０～３．２とすることで、光沢のある均一な銅‐亜鉛合金めっき層を、低電流密度から高電流密度の範囲で得ることができる。本発明の効果を良好に得るためには、Ｐ／Ｍの範囲は、好適には２．５～３．０である。

【００１５】

銅塩としては、めっき浴の銅イオン源として公知のものであればいずれも使用可能であり、例えば、ピロリン酸銅、硫酸銅、塩化第２銅、スルファミン酸銅、酢酸第２銅、塩基性炭酸銅、臭化第２銅、ギ酸銅、水酸化銅、酸化第２銅、リン酸銅、ケイフッ化銅、ステアリン酸銅、クエン酸第２銅等を挙げることができ、これらのうち１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

【００１６】

亜鉛塩としては、めっき浴の亜鉛イオン源として公知のものであればいずれも使用可能であり、例えば、ピロリン酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、スルファミン酸亜鉛、酸化亜鉛、酢酸亜鉛、臭化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、リン酸亜鉛、ケイフッ化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、乳酸亜鉛等を挙げることができ、これらのうち１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

【００１７】

ピロリン酸イオン源としては、公知のものであればいずれでも使用可能であり、例えば、そのナトリウム塩、カリウム塩等を挙げることができる。

【００１８】

また、本発明においては、銅イオンおよび亜鉛イオンの総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）が０．０３～０．５０（ｍｏｌ／Ｌ）の範囲であることが好ましい。総容積モル濃度Ｍが０．０３（ｍｏｌ／Ｌ）未満であると、銅の析出が優先されてしまい、均一な銅‐亜鉛合金めっき層を得ることが難しくなる。一方、総容積モル濃度Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）が０．５０（ｍｏｌ／Ｌ）を超えると、銅‐亜鉛合金めっき層表面に十分な光沢が得られなくなってしまう。

【００１９】

さらに、本発明においては、めっき浴のｐＨは５～１０の範囲であることが好ましい。ｐＨが１０を超えると、めっき液が不安定となり沈殿物が生じてしまい、均一な銅‐亜鉛合金めっき層を得ることが難しくなる。一方、ｐＨが５未満になると、ピロリン酸が加水分解され、やはり、均一な銅‐亜鉛合金めっき層を良好に得ることができなくなってしまう。また、ｐＨを５～１０の範囲とすることで、硫酸金属塩による銅‐亜鉛合金めっき層の付着率を向上させることが可能となるという効果も得られる。

【００２０】

本発明の銅‐亜鉛合金電気めっき浴を使用して銅‐亜鉛合金めっき処理を施すに際しては、通常の電気めっき方法を採用することができる。例えば、浴温３０～４０℃程度、無撹拌下あるいは機械撹拌下又は空気撹拌下で電気めっきすればよい。この際、陽極としては、通常の銅‐亜鉛合金の電気めっきに用いられるものであれば、いずれも使用できる。

本発明の銅‐亜鉛合金電気めっき浴を用いることにより、耐腐食性が向上した銅‐亜鉛合金めっき層を形成することができ、かつ、目的組成を有する均一で光沢のある銅‐亜鉛合金めっき層を幅広い電流密度で得ることが可能となる。

【００２１】

上記銅‐亜鉛合金電気めっき処理を行う前に、被めっき体には、常法に従ってバフ研磨、脱脂、希酸浸漬等の通常の前処理を施すことができ、あるいは光沢ニッケルめっき等の下地めっきを施すことも可能である。また、銅‐亜鉛合金めっき処理後には、水洗、湯洗、乾燥等の通常行われている操作を行ってもよく、さらに必要に応じて、重クロム酸希薄溶液への浸漬、クリヤー塗装等を行ってもよい。

【００２２】

本発明においては、被めっき体としては特に制限されず、通常、銅‐亜鉛合金めっき処理が施されるものであれば、いずれでも使用でき、例えば、金属コードの製造に用いられる金属ワイヤ等の金属製品や、プラスチック製品、セラミックス製品等を挙げることができる。これらには、銅‐亜鉛合金めっき処理を施す前に、常法に従って下地めっきを施すのが好ましい。

【実施例】

【００２３】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

（実施例１～３、参考例１～５、比較例）

下記表１に示す浴組成を有する銅‐亜鉛合金電気めっき浴を調製し、下記表２中の条件に従い、被めっき体として、ニッケルめっきを施したステンレス鋼板に銅‐亜鉛合金めっき処理を施し、評価試験の試料とした。

【００２４】

得られた銅‐亜鉛合金めっき層の元素含有量をＸ線光電子分光分析装置（ＥＳＣＡ）により定量分析したところ、表１に示されているような銅原子％、亜鉛原子％であった。なお、ＥＳＣＡ分析の主要条件は下記のとおりであった。

使用機器：ＥＳＣＡ‐７５０　（株式会社　島津製作所製）

１．Ｘ線源　Ｍｇ製円錐状アノード

２．試料寸法　６ｍｍφ

３．Ｘ線照射部分　試料全面

４．測定室真空度　２×１０^{-5}Ｐａ以下

５．Ｘ線出力　８ｋＶ、３０ｍＡ

６．イオンエッチング

（１）使用ガス　Ａｒガス、純度９９．９９９％

（２）アルゴンガス圧　５×１０^{-4}Ｐａ

（３）放電電流　２０ｍＡ

（４）加速電圧　２ｋＶ

（５）イオン電流　８～１２μＶ

（６）エッチングスピード　５０～１００オングストローム／分

（７）エッチング時間　３００秒

【００２５】

（耐腐食性試験）

得られた銅‐亜鉛合金めっき層につき、積層後の接着強度ａ（Ｎ／ｃｍ）、および、沸騰水中に２時間保持した後の接着強度ｂ（Ｎ／ｃｍ）をＪＩＳ　Ｃ６４８１に準拠して（引きはがし幅１ｍｍ）、測定した。得られた結果から下記式に基づき、劣化率（％）を求めた。

劣化率（％）＝｛（ａ－ｂ）／ａ｝×１００

この数値が小さいほど劣化が少なく、耐腐食性に優れていることを意味する。結果を表２に併せて示す。

【００２６】

【表１】

	総金属量 (mol/L)	P/M	銅/亜鉛 (モル比)	銅原料	亜鉛原料	錯化剤	pH
参考例1	0.30	2.2	64/36	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	7.5
実施例1	0.08	3.2	62/38	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	10.0
参考例2	0.17	2.9	66/34	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	8.0
参考例3	0.17	2.9	64/36	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	8.5
参考例4	0.30	2.0	62/38	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	9.5
実施例2	0.08	2.9	66/34	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	9.0
参考例5	0.17	2.9	50/50	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸カリウム、ピロリン酸	9.5
実施例3	0.03	2.9	55/45	ピロリン酸銅	ピロリン酸亜鉛	ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸	9.0
比較例	0.20	—	50/50	硫酸銅	硫酸亜鉛	グルコヘプトン酸	11.0

【００２７】

【表２】

	陰極電流密度 (A/dm^2)	通電時間 (s)	浴温度 (℃)	劣化率 (%)	外観
参考例1	5	400	30	8.5	均一・光沢あり
実施例1	4	500	40	7.6	均一・光沢あり
参考例2	3	667	50	9.3	均一・光沢あり
参考例3	2	1000	60	8.3	均一・光沢あり
参考例4	10	200	30	9.5	均一・光沢あり
実施例2	1	2000	35	8.7	均一・光沢あり
参考例5	8	250	40	7.9	均一・光沢あり
実施例3	0.5	4000	30	10.2	均一・光沢あり
比較例	1	2000	30	12.3	均一・光沢あり

【００２８】
表２の結果より、本発明の銅‐亜鉛合金電気めっき浴を用いることで、耐腐食性が向上した銅‐亜鉛合金めっき層を形成することができ、かつ、目的組成を有する均一で光沢のある銅‐亜鉛合金めっき層を幅広い電流密度で得ることができることが確かめられた。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－２１７１９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９８４９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２７７４８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１１７２８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２７３７７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｄ　　１／００－７／１２