



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111936672 A

(43) 申请公布日 2020. 11. 13

(21) 申请号 201980013933.5

(22) 申请日 2019.02.25

(30) 优先权数据

10-2018-0028848 2018.03.12 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/002258 2019.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/177281 K0 2019.09.19

(71) 申请人 弘德产业株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 朴平烈 朴玉实

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 辛雪花 周艳玲

(51) Int.Cl.

C25D 7/00 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

B60C 15/04 (2006.01)

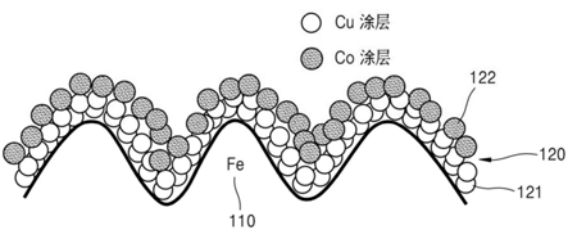
权利要求书1页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝

(57) 摘要

本发明涉及一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中通过以电镀形成铜和钴的镀层而提高抗氧化性和与轮胎橡胶的老化粘合力。所述电镀胎圈钢丝包括通过电镀形成的镀层,其中所述镀层包括40重量%至99重量%的铜和1重量%至40重量%的钴。



1. 一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其用作汽车轮胎增强材料,所述胎圈钢丝包括:

镀层,其通过电镀形成,

其中,所述镀层包括40重量%至99重量%的铜和1重量%至40重量%的钴。

2. 根据权利要求1所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

所述镀层还包括第三元素,

所述镀层中的第三元素为1重量%至20重量%的磷。

3. 根据权利要求1所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

所述镀层还包括第三元素,

所述第三元素为镍、铟、铋、锌、锡、锰和钼中的任何一种元素,且所述镀层中的第三元素的含量为1重量%至20重量%。

4. 根据权利要求1所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

所述镀层的厚度为0.005 μm 至2.0 μm 。

5. 根据权利要求1所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

所述镀层的铜为通过在第一电镀浴中进行电镀来形成,

所述镀层的钴为在经过所述第一电镀浴之后通过在第二电镀浴中进行电镀来形成。

6. 根据权利要求5所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

在所述第一电镀浴和所述第二电镀浴中使用的电镀液包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐电镀液中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

所述第一电镀浴的电镀液包括所述铜的金属盐,

所述铜的金属盐的浓度约为20g/L至150g/L,

所述第二电镀浴的电镀液包括所述钴的金属盐,

所述钴的金属盐的浓度为1g/L至20g/L。

8. 根据权利要求5所述的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中,

所述第一电镀浴和所述第二电镀浴的电镀温度约为20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 。

具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,更具体地涉及一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中通过以电镀形成铜和钴的镀层而提高抗氧化性和与轮胎橡胶的时效粘合力。

背景技术

[0002] 通常,埋入汽车轮胎的胎圈部的胎圈钢丝主要是通过使用化学镀或替代镀方法在金属丝表面镀上铜和锡以提高与橡胶的粘合力而制备的。众所周知,镀有青铜的胎圈钢丝与橡胶之间的粘合力取决于青铜中的铜成分与橡胶中的硫之间的结合,但是在固化(加硫)镀有青铜的胎圈钢丝时,通过青铜和橡胶在两种材料的接触部分处的化学反应使橡胶与胎圈钢丝之间的粘合力逐渐增加。

[0003] 为了获得胎圈钢丝与橡胶之间的高粘合力,需要适当控制固化期间的粘合反应的速度,且为了控制粘合反应的速度,在胎圈钢丝上镀上含有适当比例的锡和铜的青铜。

[0004] 然而,当通过这种化学镀或替代镀来制备胎圈钢丝时,可能出现以下问题。

[0005] 与加硫的初始阶段相比,随着时间的过去,由于各种因素导致通过化学镀或替代镀的镀有青铜的胎圈钢丝与轮胎橡胶之间的粘合力逐渐降低。导致粘合力降低的主要因素包括在轮胎行驶时对轮胎反复施加压缩和拉伸载荷,以及从外部对轮胎施加极端的高温和潮湿条件,且胎圈钢丝和橡胶之间的粘合力可能会因水分或氧气而降低。

[0006] 此外,胎圈钢丝在制造之后需要被运输到轮胎制造场所以制造轮胎。在运输胎圈钢丝的过程中,如图1所示,得出相对湿度为80RH%或更高的条件,并且当胎圈钢丝暴露于这种环境中达10天或更长时间时,就会发生其中产品附近的汽化湿气因温度差而液化的结露现象(即当冷却到露点以下时,绝对湿度大于饱和水蒸气量),因此,在所述过程中存在胎圈钢丝表面氧化或粘合力降低的问题。

[0007] 此外,参考图2A,当通过使用常规化学镀或替代镀方法来制备镀有青铜的镀层20时,镀层20未形成在金属丝10的表面深处,并产生了裸露的表面(Bare)。更具体地,参考图2B,当通过使用化学镀或替代镀方法在金属丝10表面上形成镀有青铜的镀层20时,镀层20不均匀地形成,且镀层20的厚度可能部分不同。另外,在金属丝10表面的深处,可能存在完全没有形成镀层的裸露的表面。

[0008] 当未镀的铁基金属(金属丝)残留时,在加硫过程中不会形成光滑的粘合界面且橡胶粘合力不良,并且由于水分或氧气等外部环境而导致未镀的表面容易腐蚀,使橡胶与胎圈钢丝之间的粘合性下降(以及时效粘合力下降)。

[0009] 在镀有青铜的胎圈钢丝的情况下,为了解决上述问题,在镀覆工艺之后使用诸如二甲苯(Xylene)等的溶剂来进行有机溶剂涂覆,但是由于使用对于环境有害的物质即二甲苯,导致造成环境污染。为了防止环境污染的问题,可以使用诸如排放设施的环境保护设施,但是这具有增加制造成本的问题。

发明内容

[0010] 为了解决上述问题而创造了本发明,更具体地,本发明涉及一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝,其中通过以电镀形成铜和钴的镀层而提高抗氧化性和与轮胎橡胶的时效粘合力。

[0011] 根据用于解决上述问题的本发明的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝包括通过电镀形成的镀层,其中所述镀层包括40重量%至99重量%的铜和1重量%至40重量%的钴。

[0012] 根据用于解决上述问题的本发明的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的所述镀层还包括第三元素,其中所述第三元素优选为1重量%至20重量%的磷。

[0013] 根据用于解决上述问题的本发明的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的所述镀层还包括第三元素,其中所述第三元素为镍、钢、铋、锌、锡、锰和钼中的任何一种元素,且所述镀层中的第三元素的含量优选为1重量%至20重量%。

[0014] 根据用于解决上述问题的本发明的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的所述镀层的厚度优选为0.005 μm 至2.0 μm ,所述镀层的铜优选为通过在第一电镀浴中进行电镀来形成,且所述镀层的钴优选为在经过所述第一电镀浴之后通过在第二电镀浴中进行电镀来形成。

[0015] 根据用于解决上述问题的本发明的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的所述第一电镀浴和所述第二电镀浴中使用的电镀液优选地包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐电镀液中的至少一种,所述第一电镀浴的电镀液包括所述铜的金属盐,所述铜的金属盐的浓度优选地约为20g/L至150g/L,所述第二电镀浴的电镀液包括所述钴的金属盐,所述钴的金属盐的浓度优选地为1g/L至20g/L。

[0016] 根据用于解决上述问题的本发明的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的所述第一电镀浴和所述第二电镀浴的电镀温度优选地约为20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 本发明涉及一种胎圈钢丝,其通过电镀形成铜和钴的镀层,其中本发明的优点在于通过使用电镀形成铜和钴的镀层来形成没有裸露表面的致密镀层,并通过形成所述镀层来提高与轮胎橡胶的抗氧化性和时效粘合力。

[0018] 此外,本发明的优点在于通过使用电镀形成钴的镀层来提高抗氧化性和时效粘合力,并且同时通过减少胎圈钢丝中的镀层的含量来降低制造成本。

[0019] 另外,本发明的优点在于通过使用电镀形成钴的镀层而无需进行有机溶剂涂覆工艺,从而防止了环境污染并降低胎圈钢丝的制造成本。

附图说明

[0020] 图1为示出运输胎圈钢丝过程的温度以及湿度条件的示意图。

[0021] 图2A和图2B为示出根据常规化学镀或替代镀的镀层表面的示意图。

[0022] 图3为示出根据本发明实施例的镀层的元素排列的模式图。

[0023] 图4为示出根据本发明实施例的通过电镀形成的铜和钴的镀层的表面的示意图。

[0024] 图5为示出根据本发明实施例的通过第一电镀浴电镀铜的第一电镀的示意图。

[0025] 图6为示出根据本发明实施例的通过第二电镀浴电镀钴的第二电镀的示意图。

[0026] 图7为示出根据本发明实施例的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的制备方法

的流程图。

[0027] 图8为示出根据本发明实施例的电镀中的直流电镀的示意图。

[0028] 图9为示出根据本发明实施例的电镀中的脉冲电镀的示意图。

[0029] 图10为示出将根据本发明实施例的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝与常规的胎圈钢丝进行比较的实验结果表。

具体实施方式

[0030] 本发明涉及一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝，且涉及一种具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝，其中通过以电镀形成铜和钴的镀层而提高抗氧化性和与轮胎橡胶的时效粘合力。在下文中，将参照附图详细描述本发明的优选实施例。

[0031] 通过包括以电镀形成的镀层120来形成根据本发明实施例的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝。

[0032] 所述镀层120通过电镀金属丝110(或钢丝)而形成，并且所述镀层120形成在所述金属丝110上。参考图3，所述镀层120通过电镀而形成，并可以由40重量%至99重量%的铜121和1重量%至40重量%的钴122组成。

[0033] 在此，优选地，所述铜121可以由40重量%至80重量%组成，且所述钴122可以由1重量%至40重量%组成。如上所述，当通过使用铜121和钴122进行电镀来形成镀层120时，与常规的镀有青铜(铜，锡)的镀层相比，可以形成抗氧化性和时效粘合力提高的镀层120。

[0034] 此外，当通过使用钴122进行电镀来形成镀层120时，可以具有将在常规的化学镀和替代镀中使用的铜量减少约10重量%至70重量%的优点，从而具有减少镀层含量的优点。(此外，由于钴的原子量小于铜或锡的原子量，所以当使用钴代替锡时，可以减少镀层120的含量。)

[0035] 根据本发明实施例的所述镀层120优选地为由铜121和钴122形成的二元镀层，但本发明不限于此。例如，镀层120通过使用铜121和钴122以及第三元素来由三元镀层形成。

[0036] 具体地，所述镀层120可以通过进一步包括第三元素，且所述第三元素可以包括1重量%至20重量%的磷。此外，所述第三元素可以是镍、镉、铋、锌、锡、锰和钼中的任何一种元素，且所述第三元素可以为1重量%至20重量%。

[0037] 如上所述，当在所述镀层120中对非金属材料即所述磷成分进行合金处理或者对金属成分即镍、镉、铋、锌、锡、锰和钼进行合金处理时，可以形成具有比均相原子之间的亲和力强的杂原子之间的亲和力的非结晶的镀层(Amorphous)。通过如上所述的镀层120可以显着提高抗氧化性和时效粘合力。

[0038] 具体地，当通过电镀在镀层中对非金属材料即所述磷成分进行合金处理或者对金属成分即镍、镉、铋、锌、锡、锰和钼进行合金处理时，可以形成具有比均相原子之间的亲和力强的杂原子之间的亲和力的非结晶的镀层。这允许在镀层120上形成更致密的结构，因此可以减小在具有复杂的凹凸形状的金属丝中的未镀表面(裸露表面)。

[0039] 如上所述，所述镀层120可以由铜121和钴122的二元镀层形成，或者可以由铜121、钴122和第三元素的三元镀层形成。然而，本发明不限于此，根据需要，可以通过同时使用多个所述第三元素来形成镀层120。

[0040] 所述镀层120的厚度为0.005 μm 至2.0 μm 。常规的化学镀或替代镀方法需要使用络

合剂和还原剂以在铜-锡上镀有至少两种不同的成分,但这方法的镀覆速度非常慢,因此存在难以在工业现场中应用的问题。然而,在本发明中,通过电镀进行镀覆,可以以适当的镀覆速度镀覆两种以上的成分,因此,其中镀有至少两种成分镀层120的厚度可以为0.005 μm 至2.0 μm 。(在此,优选地,所述镀层120的厚度可以为0.1 μm 至2.0 μm ,或者可以为0.01 μm 至2.0 μm 。)

[0041] 根据本发明实施例的镀层120通过电镀形成,参考图4,当通过使用电镀方法形成镀层时,与通过使用常规化学镀或替代镀方法形成的镀层相比,可以形成致密的镀层。通常,钢丝在表面上具有复杂的凹凸形状,但是在常规化学镀或替代镀的情况下,由于复杂的凹凸形状导致发生表面未被镀覆(裸露表面)的情况(参考图2A和图2B)。然而,本发明可以通过电镀方法形成非结晶的镀层来最小化未镀表面(裸露表面),从而可以增加胎圈钢丝的抗氧化性和时效粘合力。(图2A和图4为通过使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察胎圈钢丝的镀层的表面来观察镀层是否均匀地形成到金属丝凹凸的内部然后通过实施能量色散X射线(EDX)定性分析而获得的结果。)

[0042] 通过电镀形成所述镀层120的过程如下。

[0043] 所述金属丝110在经过电镀浴时被电镀。参考图5,所述镀层120的所述铜121通过在第一电镀浴130中进行电镀而形成,且参考图6,所述镀层120的所述钴122在经过所述第一电镀浴130之后通过在第二电镀浴140中进行电镀来形成。换言之,所述镀层120的所述铜121和所述钴122可以分别通过电镀方法形成。

[0044] 首先,在通过第一电镀浴130的同时电镀金属丝110。通过分别在所述第一电镀浴130的入口处和出口处设置的第一阴极辊(CathodRoller)132将阴极悬挂到所述金属丝110上,且将阳极施加到浸没在所述第一电镀浴130中的第一阳极板(Anode)131上,从而形成电路。当在用电镀液填充所述第一电镀浴130的同时供应电流时,电镀被进行。

[0045] 此时,在所述第一电镀浴130中使用的电镀液可以包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐电镀液中的至少一种,且可以使用由氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物或次亚磷酸盐形成的电镀液作为铜的金属盐。换言之,包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐中的至少一种的电镀液由包括铜的化合物形成。如上所述,当通过使用包括铜的化合物在所述第一电镀浴130中进行电镀时,可以形成包括所述铜121的镀层。

[0046] 在此,所述铜121的金属盐的浓度优选为20g/L至150g/L。当所述铜121的金属盐的浓度太低(低于20g/L)时,沉积在所述金属丝110上的镀覆速度比缓冲速度快,因此可能发生燃烧。此外,当所述铜121的金属盐的浓度太高(高于150g/L)时,金属盐沉淀在电镀液中,使电镀液可能不稳定。因此,所述铜121的金属盐的浓度优选为20g/L至低于150g/L。然而,电镀液的浓度不限于此,可以根据需要改变来使用。

[0047] 此外,常规的化学镀或替代镀方法需要经过500 $^{\circ}\text{C}$ 以上的扩散热处理过程,但是,这样的高温扩散热处理存在胎圈钢丝的强度降低的问题。然而,电镀可以在20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下执行,而无需高温的扩散热处理过程,因此,电镀方法具有防止胎圈钢丝的强度降低的优点。在这方面,所述第一电镀浴130的电镀温度优选为20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 。(当电镀温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 或更高时,污泥(Sludge)可能会在电镀液中沉淀,使镀层可能变得不稳定。因此,所述第一电镀浴130的电镀温度优选为20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 。)

[0048] 在所述第一电镀浴130中电镀的所述金属丝110在穿过所述第二电镀浴140的同时

进行电镀,从而能够在所述电镀层120上电镀钴。通过所述第二电镀浴140的电镀可以以与
所述第一电镀浴130的过程相同的方式来进行,且使用钴的金属盐代替铜的金属盐。

[0049] 具体地,通过分别在所述第二电镀浴140的入口处和出口处设置的第二阴极辊142
将阴极悬挂到所述金属丝110上,且将阴极施加到所述第二电镀浴140中的第二阳极板141
上,从而形成电路。当在用电镀液填充所述第二电镀浴140的同时供应电流时,电镀被进行。

[0050] 此时,在所述第二电镀浴140中使用的电镀液可以包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、
硫化物和次亚磷酸盐电镀液中的至少一种,且可以使用由氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫
化物或次亚磷酸盐形成的电镀液作为钴的金属盐。换言之,包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫
化物和次亚磷酸盐中的至少一种的电镀液由包括钴的化合物形成。如上所述,当通过使用
包括钴的化合物在所述第二电镀浴140中进行电镀时,可以形成包括所述钴122的镀层。

[0051] 在此,所述钴122的金属盐的浓度优选为1g/L至20g/L。当所述钴122的金属盐的浓
度太低(低于1g/L)时,沉积在所述金属丝110上的镀覆速度比缓冲速度快,因此可能发生燃
烧。此外,当所述钴122的金属盐的浓度太高(高于20g/L)时,金属盐沉淀在电镀液中,使电
镀液可能不稳定。因此,所述钴122的金属盐的浓度优选为1g/L至低于20g/L。然而,电镀液
的浓度不限于此,可以根据需要改变来使用。

[0052] 所述第二电镀浴140的电镀温度优选为20℃至60℃,因此,电镀方法具有防止在高
温的热处理过程中发生的胎圈钢丝的强度降低的优点。(当电镀温度为60℃或更高时,污泥
可能会在电镀液中沉淀,使镀层可能变得不稳定。因此,所述第二电镀浴140的电镀温度优
选为20℃至60℃。)

[0053] 在所述第一电镀浴130和所述第二电镀浴140中可以使用第一整流器133和第二整
流器142等,由于整流器为已知的技术,因此将省略其详细描述。

[0054] 当在所述第一电镀浴130和所述第二电镀浴140中施加电流以进行电镀时,电流密
度优选为1A/dm²至50A/dm²,并且电镀时间优选为10秒以下(不包括0秒)。此外,施加于所述
第一电镀浴130和所述第二电镀浴140中的电流优选为直流或脉冲电流。

[0055] 具体地,如图8所示,将阴极悬挂到所述金属丝110上的方法可以使用具有高生产
率的直流电方法,且在具有非常粗糙的表面的金属丝的情况下,如图9所示,优选使用周期
性地施加阴极的脉冲方法以形成具有均匀凹凸部的镀层。

[0056] 通过电镀形成的镀层120的厚度为0.005μm至2.0μm,其中所施加的电流的密度为
1A/dm²至50A/dm²,且时间为10秒以下以维持厚度(不包括0秒)。然而,电流的密度不限于此,
并且电流的密度可以为50A/dm²或更高,且可以适当地控制时间以达成胎圈钢丝的通常附
着量。

[0057] 以下详细描述根据本发明实施例的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的制备
方法。

[0058] 参考图7,具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的制备方法包括准备金属丝S100、
布置金属丝S200和电镀S300。

[0059] 所述准备金属丝S100为在进行电镀之前对金属丝110进行加工。可以在进行电镀
之前对金属丝110进行拉丝和热处理。此外,金属丝110可以通过使用盐酸溶液进行酸洗。所
述准备金属丝S100为在进行电镀之前准备金属丝110,其可以包括上述的拉丝加工、热处理
和酸洗,但不限于此,并且显然,当在电镀之前有必要的处理时,则可以包括其他处理。

[0060] 所述布置金属丝S200为布置所述金属丝110以对所述金属丝110进行电镀。所述金属丝110在通过所述电镀浴的同时被电镀,并且所述布置金属丝S200为布置金属丝110以使所述金属丝110可以通过所述电镀浴。

[0061] 所述电镀S300为通过向所述电镀浴施加电流并使所述金属丝110通过所述电镀浴来对所述金属丝110进行电镀。通过如上所述的电镀方法,可以形成包括40重量%至99重量%的铜121和1重量%至40重量%的钴122的镀层120。

[0062] 在此,优选地,所述铜121可以为40重量%至80重量%,且所述钴122可以为1重量%至40重量%。如上所述,当通过电镀以铜121和钴122形成镀层120时,与常规的镀有青铜(铜,锡)的镀层相比,可以形成抗氧化性和时效粘合力提高的镀层120。

[0063] 所述镀层120优选地为由铜121和钴122形成的二元镀层,但本发明不限于此。例如,镀层120通过使用铜121和钴122以及第三元素来由三元镀层形成。(此时,所述第三元素也可以通过电镀而形成。)

[0064] 具体地,所述镀层120可以通过进一步包括第三元素来形成,且所述第三元素可以包括1重量%至20重量%的磷。此外,所述第三元素可以是镍、铟、铋、锌、锡、锰和钼中的任何一种元素,且所述第三元素可以为1重量%至20重量%。

[0065] 所述镀层120的厚度为0.005 μm 至2.0 μm 。常规的化学镀或替代镀方法需要使用络合剂和还原剂以在铜-锡上镀有至少两种不同的成分,但这方法的镀覆速度非常慢,因此存在难以在工业现场中应用的问题。然而,在本发明中,通过电镀进行镀覆,可以以适当的镀覆速度镀覆两种以上的成分,因此,其中镀有至少两种成分镀层120的厚度可以为0.005 μm 至20 μm 。(在此,优选地,所述镀层120的厚度可以为0.1 μm 至2.0 μm ,或者可以为0.01 μm 至2.0 μm 。)

[0066] 参考图7,所述电镀S300可以包括第一电镀S310和第二电镀S330。所述第一电镀S310为通过在所述第一电镀浴130中使用包括铜的金属盐来对所述金属丝110进行电镀,且所述第二电镀S330为通过在所述第二电镀浴140中使用包括钴的金属盐对经过所述第一电镀S310的金属丝110进行电镀。换言之,所述镀层120的铜121通过在所述第一电镀浴130中进行电镀而形成,且所述镀层120的钴122通过在所述第二电镀浴140中进行电镀而形成。

[0067] 具体地,所述第一电镀S310包括在通过所述第一电镀浴130的同时对所述金属丝110进行电镀。通过分别在所述第一电镀浴130的入口处和出口处设置的第一阴极辊132将阴极悬挂到所述金属丝110上,且将阳极施加到浸没在所述第一电镀浴130中的第一阳极板131上,从而形成电路。当在用电镀液填充所述第一电镀浴130的同时供应电流时,电镀被进行。

[0068] 此时,在所述第一电镀浴130中使用的电镀液可以包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐电镀液中的至少一种,且可以使用由氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物或次亚磷酸盐形成的电镀液作为铜的金属盐。换言之,包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐中的至少一种的电镀液由包括铜的化合物形成。如上所述,当通过使用包括铜的化合物在所述第一电镀浴130中进行电镀时,可以形成包括所述铜121的镀层。

[0069] 在此,所述铜121的金属盐的浓度优选为20g/L至150g/L。当所述铜121的金属盐的浓度太低(低于20g/L)时,沉积在所述金属丝110上的镀覆速度比缓冲速度快,因此可能发生燃烧。此外,当所述铜121的金属盐的浓度太高(高于150g/L)时,金属盐沉淀在电镀液中,

使电镀液可能不稳定。因此,所述铜121的金属盐的浓度优选为20g/L至低于150g/L。然而,电镀液的浓度不限于此,可以根据需要改变来使用。

[0070] 此外,常规的化学镀或替代镀方法需要经过500℃以上的扩散热处理过程,但是,这样的高温扩散热处理存在胎圈钢丝的强度降低的问题。然而,电镀可以在20℃至60℃的温度下执行,而无需高温的扩散热处理过程,因此,电镀方法具有防止胎圈钢丝的强度降低的优点。在这方面,所述第一电镀S310的电镀温度优选为20℃至60℃。(当电镀温度为60℃或更高时,污泥可能会在电镀液中沉淀,使镀层可能变得不稳定。因此,所述第一电镀浴130的电镀温度优选为20℃至60℃。)

[0071] 在所述第二电镀S330中,对于在所述第一电镀浴130中进行了电镀的金属丝110在通过所述第二电镀浴140的同时进行电镀,从而使得能够在镀层120上电镀钴。通过所述第二电镀浴140的电镀也可以以与所述第一电镀浴130的过程相同的方式来进行,且使用钴的金属盐代替铜的金属盐。

[0072] 通过分别在所述第二电镀浴140的入口处和出口处设置的第二阴极辊142将阴极悬挂到所述金属丝110上,且将阳极施加到浸没在所述第二电镀浴140中的第二阳极板141上,从而形成电路。当在用电镀液填充所述第二电镀浴140的同时供应电流时,电镀被进行。

[0073] 此时,在所述第二电镀浴140中使用的电镀液可以包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐电镀液中的至少一种,且可以使用由氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物或次亚磷酸盐形成的电镀液作为钴的金属盐。换言之,包括氰化物、焦磷酸盐、氯化物、硫化物和次亚磷酸盐中的至少一种的电镀液由包括钴的化合物形成。如上所述,当通过使用包括钴的化合物在所述第二电镀浴140中进行电镀时,可以形成包括所述钴122的镀层。

[0074] 在此,所述钴122的金属盐的浓度优选为1g/L至20g/L。当所述钴122的金属盐的浓度太低(低于1g/L)时,沉积在所述金属丝110上的镀覆速度比缓冲速度快,因此可能发生燃烧。此外,当所述钴122的金属盐的浓度太高(高于20g/L)时,金属盐沉淀在电镀液中,使电镀液可能不稳定。因此,所述钴122的金属盐的浓度优选为1g/L至低于20g/L。然而,电镀液的浓度不限于此,可以根据需要改变来使用。

[0075] 所述第二电镀S330的电镀温度优选为20℃至60℃,因此,电镀方法具有防止在高温的热处理过程中发生的胎圈钢丝的强度降低的优点。(当电镀温度为60℃或更高时,污泥可能会在电镀液中沉淀,使镀层可能变得不稳定。因此,所述第二电镀浴140的电镀温度优选为20℃至60℃。)

[0076] 当在所述第一电镀S310和所述第二电镀S330中施加电流以进行电镀时,电流密度优选为1A/dm²至50A/dm²,并且电镀时间优选为10秒以下(不包括0秒)。此外,施加于所述第一电镀S310和所述第二电镀S330中的电流优选为直流或脉冲电流。

[0077] 具体地,如图8所示,将阴极悬挂到所述金属丝110上的方法可以使用具有高生产率的直流电,且在具有非常粗糙的表面的金属丝的情况下,如图9所示,优选使用周期性地施加阴极的脉冲方法以形成具有均匀凹凸部的镀层。

[0078] 通过电镀形成的镀层120的厚度为0.005μm至2.0μm,其中所施加的电流的密度为1A/dm²至50A/dm²,且时间为10秒以下以维持厚度(不包括0秒)。然而,电流的密度不限于此,并且电流的密度可以为50A/dm²或更高,且可以适当地控制时间以达成胎圈钢丝的通常附着量。

[0079] 所述电镀S300还可以包括中间处理S320。所述中间处理S320为可以在所述第一电镀S310之后并且在所述第二电镀S330之前进行,其可以为在第一电镀S310之后清洗金属丝110的表面。

[0080] 具体地,所述中间处理S320为准备所述第二电镀S330的冲洗槽或清洗槽,其可以是用于增加所述第二电镀S330中钴金属盐的电镀效果的预处理。然而,所述中间处理S320不限于此,并且可以包括能够在所述第一电镀S310之后且所述第二电镀S330之前处理所述金属丝110的各种工艺。

[0081] 在下文中,将描述根据本发明实施例的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝的实施例。

[0082] [实施例]

[0083] 酸洗碳含量为0.80%且直径为5.5mm的金属丝,然后对其进行拉丝加工以使其直径为1.30mm,且对于拉丝加工后的金属丝在400℃至500℃范围内的温度下进行热处理。随后,使线表面通过将 $15 \pm 10\%$ 的盐酸溶液保持在 $40 \pm 10^\circ\text{C}$ 的温度的盐酸槽来进行清洗。

[0084] 在将经清洗的所述金属丝110通过所述第一电镀浴130的同时,通过分别在所述第一电镀浴130的入口处和出口处设置的第一阴极辊132将阴极悬挂到所述金属丝110上,且将阳极施加到浸没在电镀浴中的第一阳极板(Ti) 131上,从而形成电路。此时,电镀液由焦磷酸铜100g/L、氯化亚锡10g/L、氯化钴15g/L、次亚磷酸钠100g/L、焦磷酸钾300g/L构成,且电镀液的温度固定为45度。此外,施加于金属丝110的电流是直流电流,其电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$,且电镀处理时间为2秒。(所述第一电镀S310)

[0085] 然后,在将经清洗的所述金属丝110通过所述第二电镀浴140的同时,通过分别在所述第二电镀浴140的入口处和出口处设置的所述第二阴极辊142将阴极悬挂到所述金属丝110上,且将阳极施加到浸没在电镀浴中的第二阳极板(Ti) 141上,从而形成电路。此时,电镀液由焦磷酸铜100g/L、氯化亚锡10g/L、氯化钴15g/L、次亚磷酸钠100g/L、焦磷酸钾300g/L构成,且电镀液的温度固定为45度。此外,施加于金属丝110的电流是直流电流,其电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$,且电镀处理时间为7秒。(所述第二电镀S330)

[0086] 在此,优选在试验条件下将电流密度调整为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $100\text{A}/\text{dm}^2$,且将镀覆时间调整为0.5秒至20秒。然而,电流密度和镀覆时间不限于此,并且显然,只要试验条件改善,则电流密度可能会更高,且镀覆时间可能会更短。

[0087] 图4为通过该分析示出在金属丝凹凸的内部形成铜和钴的镀层的示意图,且图10为示出通过该分析来比较常规的化学镀胎圈钢丝与根据本发明实施例的电镀胎圈钢丝的抗氧化性、初始粘合力 and 时效粘合力的结果表。

[0088] 图10示出每种电镀条件的初始粘合力、3个月湿时效粘合力、3个月湿时效后的线表面氧百分比、6个月湿时效粘合力 and 6个月湿时效后的线表面氧百分比。参考图10的结果,可以得知在镀层中的钴百分比为3%至40%时,湿时效粘合力提高。

[0089] 具体地,与常规化学镀胎圈钢丝相比,根据本法发明实施例的胎圈钢丝的初始粘合力增加,粘合外观变得更好,并且线表面氧百分比低。

[0090] 此外,可以得知,与常规化学镀胎圈钢丝相比,根据本发明的胎圈钢丝在3个月和6个月时效后具有显著提高的时效粘合力,并且显著改善了粘合外观。这是因为3个月和6个月时效后的线表面氧百分比显著小于常规化学镀胎圈钢丝的线表面氧百分比。更具体地,

常规化学镀胎圈钢丝的线表面氧百分比随着时间的经过而增加,但是根据本发明实施例的胎圈钢丝的线表面氧百分比的变化小,因此3个月和6个月时效后的时效粘合力显著提高。

[0091] 根据本发明实施例的具有优异的抗氧化性的电镀胎圈钢丝具有以下效果。

[0092] 根据本发明实施例的胎圈钢丝线可以通过电镀形成包括铜和钴的镀层。参加图2B和图3,可以得知根据本发明实施例的胎圈钢丝形成比由常规铜-锡胎圈钢丝形成的镀层致密的镀层,因此根据本发明实施例的胎圈钢丝具有能够增强抗氧化性和与轮胎橡胶的时效粘合力的优点。

[0093] 此外,如图2A和图2B所示,常规的化学镀或替代镀胎圈钢丝具有在金属丝表面深处中没有形成镀层20的表面(Bare),当如图3和图4所示,根据本发明实施例的胎圈钢丝通过使用铜和钴的镀层形成致密的镀层,因此具有能够增强抗氧化性和与轮胎橡胶的时效粘合力的优点。(图2A和图4为通过使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察胎圈钢丝的镀层的表面来观察镀层是否均匀地形成到金属丝凹凸的内部然后通过实施能量色散X射线(EDX)定性分析而获得的结果。)

[0094] 常规化学镀或替代镀方法的铜-锡的镀覆速度慢,因此该方法具有难以应用于工业现场的问题,但是根据本发明实施例的胎圈钢丝可以通过电镀改善镀覆速度,并且具有能够通过控制电流密度和时间以适当的厚度形成镀层的优点。另外,根据本发明实施例的胎圈钢丝具有能够防止随着在20℃至60℃下进行电镀而在500℃以上的扩散热处理中可能发生的胎圈钢丝强度降低的优点。

[0095] 另外,由于根据本发明实施例的胎圈钢丝通过使用电镀和钴形成镀层,因此与通过使用化学和锡形成的常规镀层相比,铜的附着量可以减少10重量%至70重量%,因此,具有能够减少镀层的含量的优点。

[0096] 此外,常规的化学镀或替代镀在未形成镀层的表面上进行镀覆工艺之后需要使用二甲苯作为溶剂的有机溶剂涂覆,因此存在增加环境污染和制造成本的问题。然而,由于根据发明实施例的胎圈钢丝使用电镀而不需要有机溶剂涂覆工艺,因此具有能够防止环境污染并降低成本的优点。

[0097] 如上所述,根据本发明实施例的胎圈钢丝通过电镀形成包括铜和钴的镀层来提高镀层的抗氧化性和物理性能,因此,胎圈钢丝具有防止在运输胎圈钢丝的过程中发生的胎圈钢丝的氧化的优点。此外,当胎圈钢丝的抗氧化性和物理性能提高时,胎圈钢丝具有简化用于运输胎圈钢丝的产品包装的优点。

[0098] 在上文中,已经参考附图中实现的实施例描述了本发明,但是这些仅仅是示例性的,并且本领域技术人员可以理解,由此可以进行各种修改和其他等效实施例。因此,本公开的范围应由所附权利要求书限定。

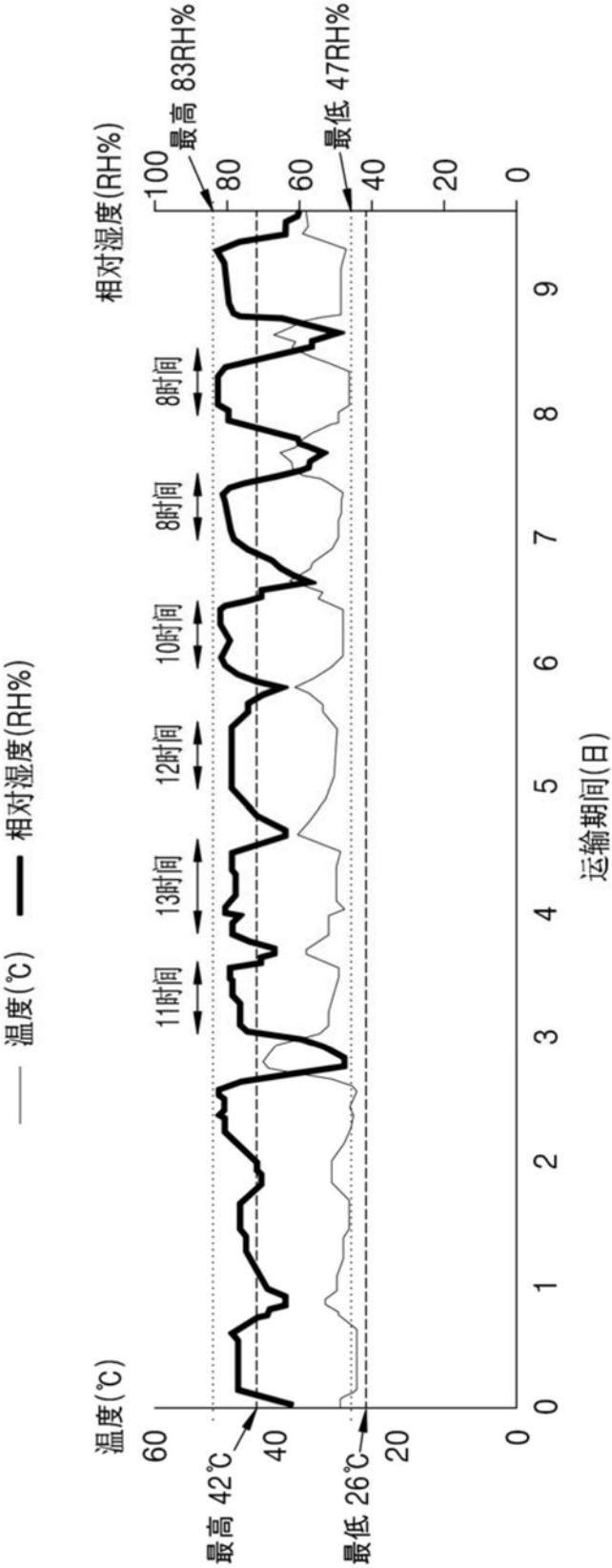


图1

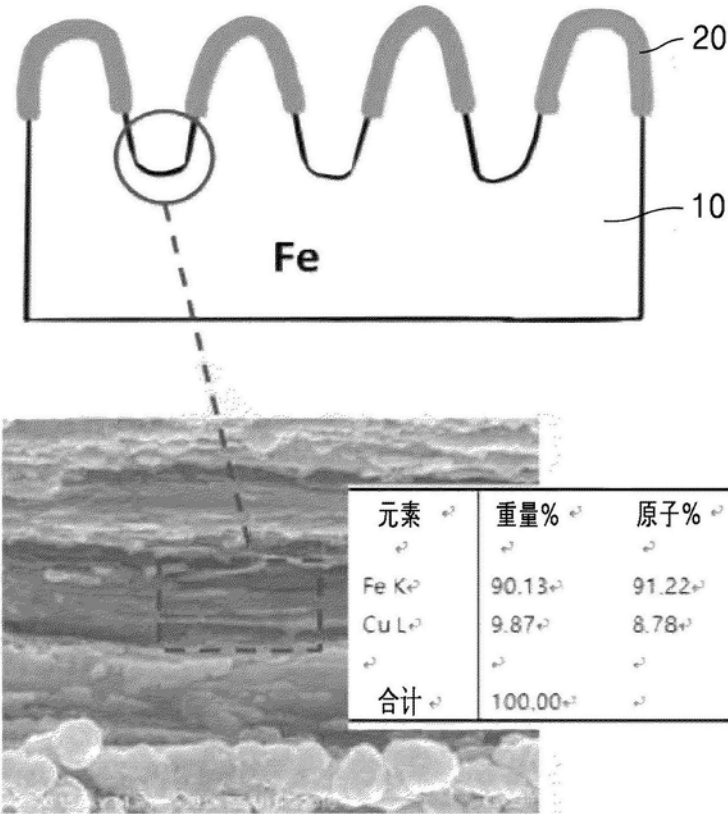


图2A

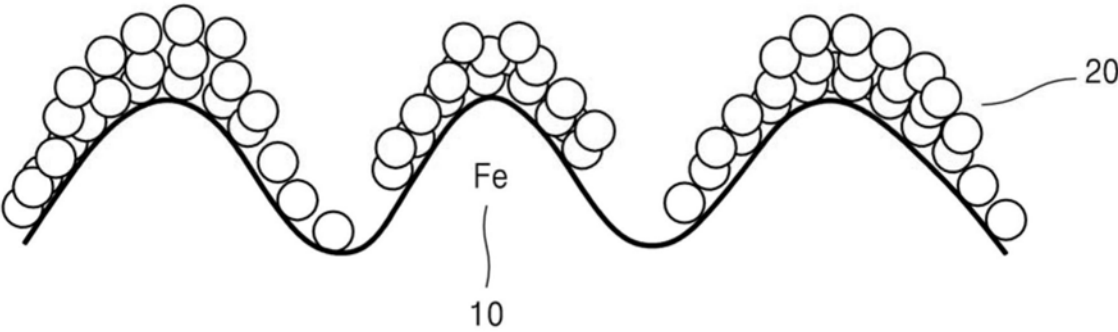


图2B

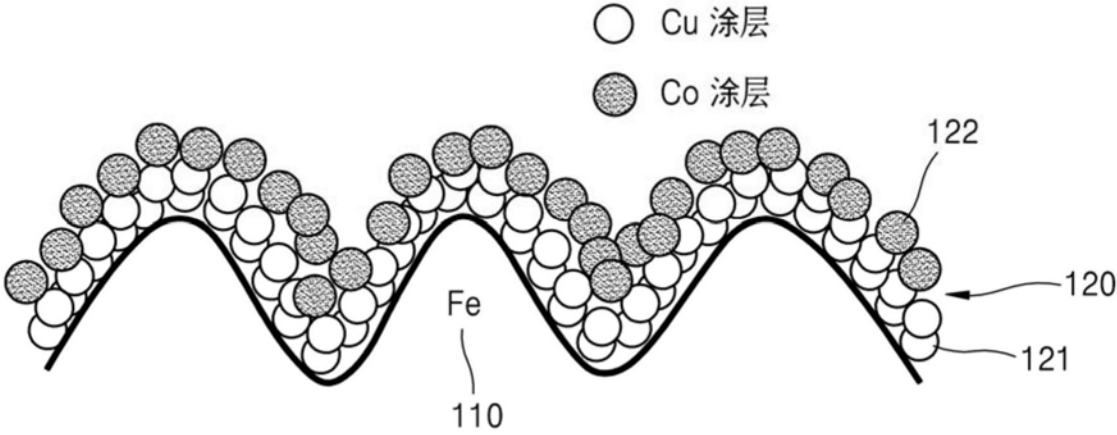


图3

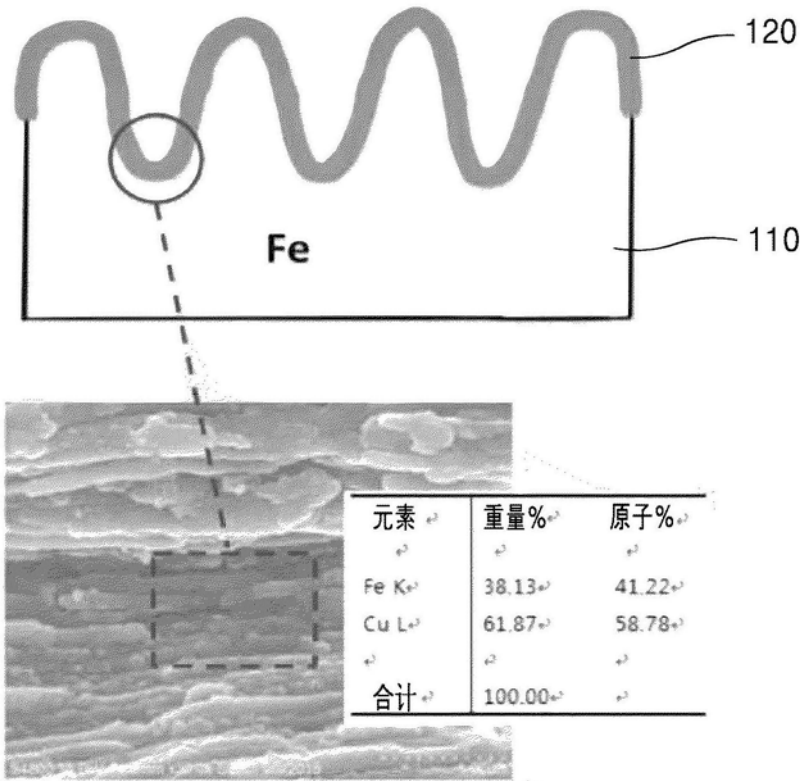


图4

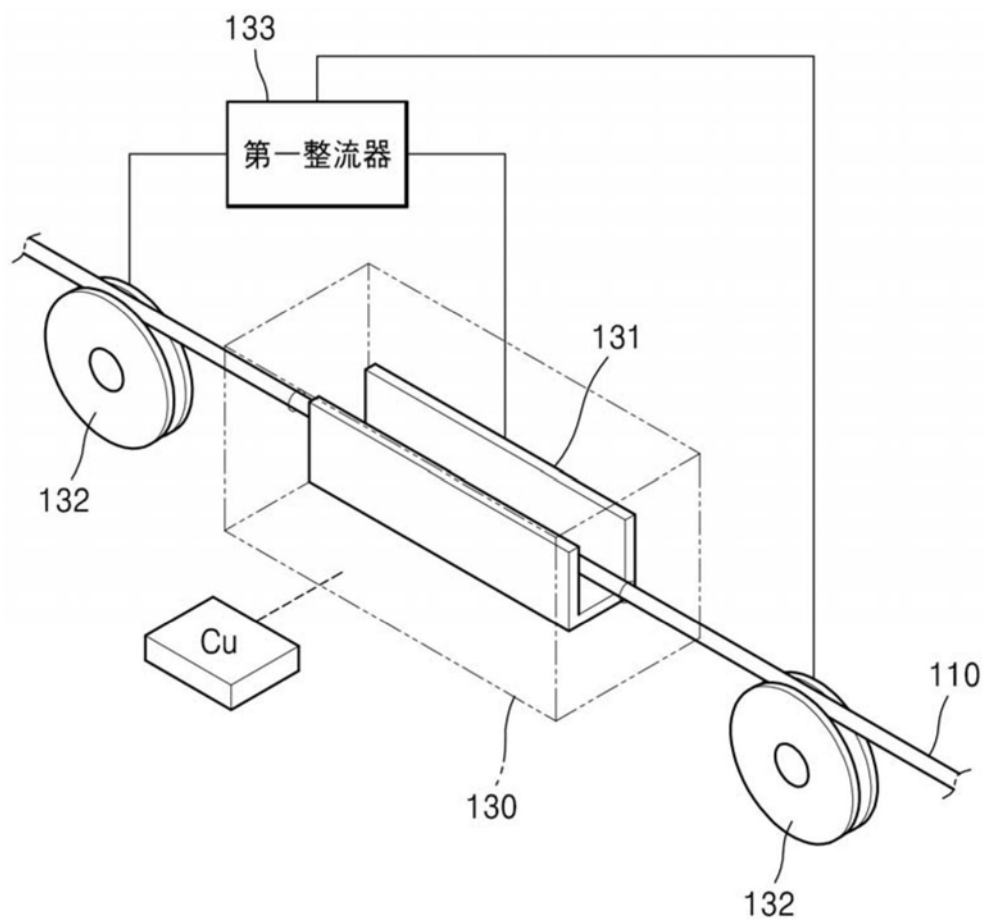


图5

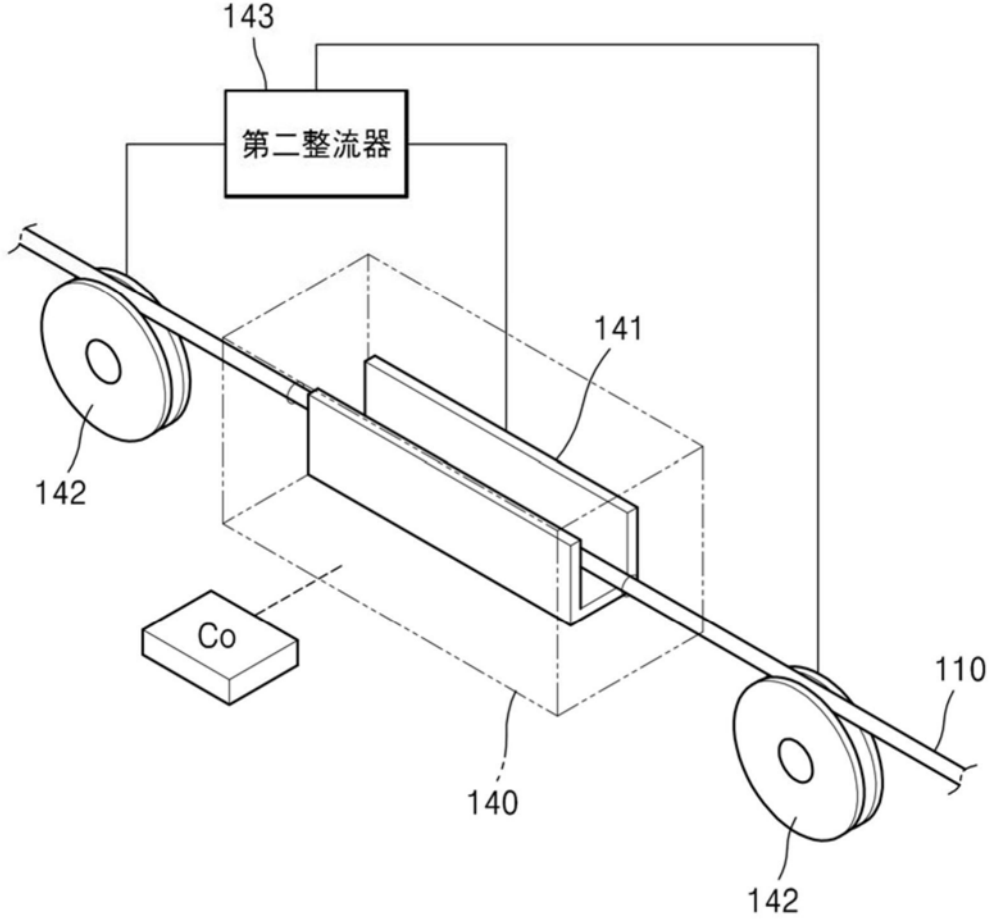


图6

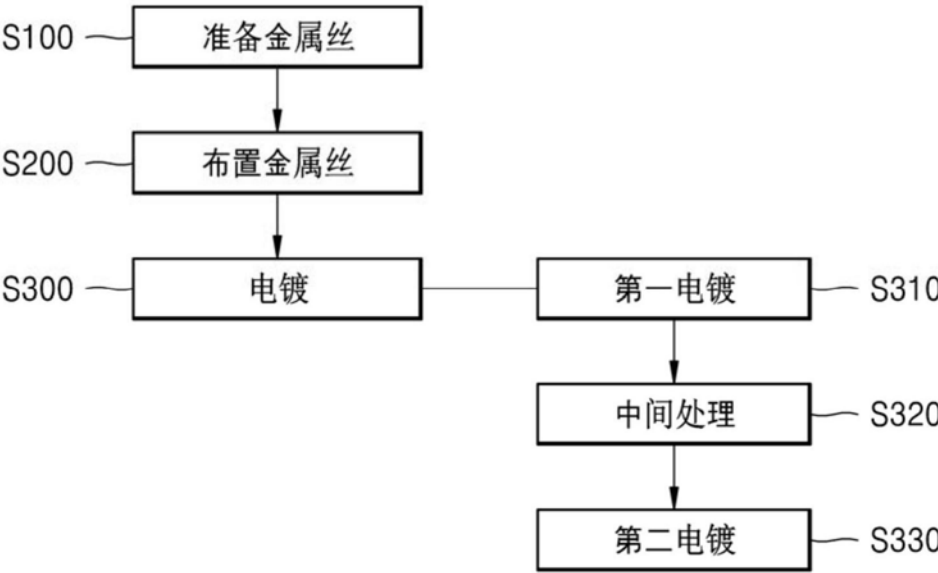


图7



图8

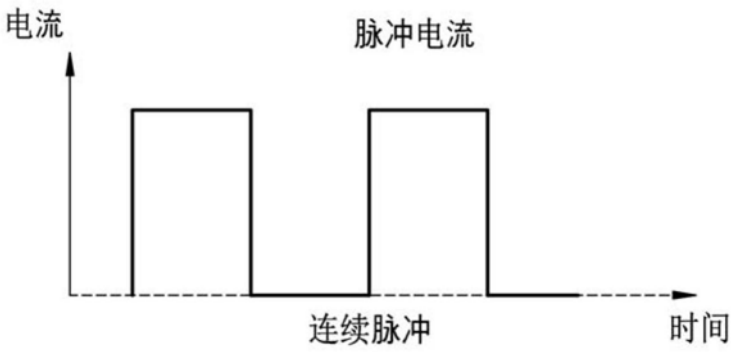


图9

区分	镀覆方法	Cu (%)	Sn (%)	Co (%)	P (%)	初始			3个月时效			6个月时效				
						粘合力 (KGF/2 ¹)	粘合外观 (%)	线表面 氧百分比 (%)	粘合力 (KGF/2 ¹)	减少率 (%)	粘合外观 (%)	线表面 氧百分比 (%)	粘合力 (KGF/2 ¹)	减少率 (%)	粘合外观 (%)	线表面 氧百分比 (%)
比较例	化学镀	98	2	-	-	155	70	10	112	-28%	30	30	98	-37%	35	40
实施例 1	电镀	68	-	3	-	156	85	9	145	-7%	82	10	140	-10%	80	13
实施例 2		48	-	3	-	158	85	8	148	-6%	84	10	143	-9%	81	12
实施例 3		68	-	5	-	156	85	8	148	-5%	83	10	143	-8%	81	11
实施例 4		48	-	5	-	159	85	5	150	-6%	84	10	145	-9%	82	12
实施例 5		68	-	10	-	160	90	5	156	-3%	87	9	153	-4%	85	10
实施例 6		48	-	10	-	161	90	4	157	-2%	88	8	155	-4%	86	9
实施例 7		68	-	30	-	163	90	3	159	-2%	88	6	155	-5%	85	8
实施例 8		48	-	30	-	162	90	4	157	-3%	88	7	154	-5%	86	8
实施例 9		68	-	40	-	159	85	5	151	-5%	83	7	148	-7%	80	9
实施例 10		48	-	40	-	158	85	5	149	-6%	82	8	145	-8%	81	10
实施例 11		68		40	10	156	85	5	150	-4%	82	7	146	-6%	80	9
实施例 12		48	-	40	10	157	85	5	149	-5%	82	8	147	-6%	80	10

图10