



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104718319 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201380053926. 0

代理人 方志炜

(22) 申请日 2013. 08. 28

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G25D 7/06(2006. 01)

2012-227647 2012. 10. 15 JP

G25D 17/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/072954 2013. 08. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/061352 JA 2014. 04. 24

(71) 申请人 东洋钢板株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 国广考史 松重大辅 冈松荣次

(74) 专利代理机构 北京格罗巴尔知识产权代理

事务所(普通合伙) 11406

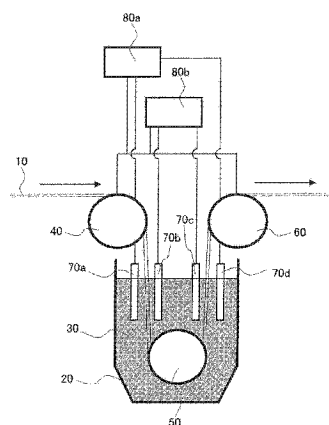
权利要求书1页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

具有合金镀层的金属板的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种制造具有合金镀层的金属板的方法,该制造方法的特征在于,包括这样的工序:使金属带在具备阳极和含有用于形成所述合金镀层的2种以上金属离子的镀液的镀槽中连续地通过,在所述镀槽中进行电镀,使用混合2种以上由形成所述合金镀层的各金属的每种金属形成的金属颗粒而成的阳极作为所述阳极,基于所述阳极中的各金属颗粒的全表面积比率来决定构成所述阳极的各金属颗粒的混合比例,所述全表面积比率能够使构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率成为与构成所述合金镀层的各金属的重量比率相对应的溶解比率。



1. 一种具有合金镀层的金属板的制造方法, 该方法用于制造具有合金镀层的金属板, 该制造方法的特征在于,

包括这样的工序:

使金属带在具备阳极和含有用于形成所述合金镀层的 2 种以上金属离子的镀液的镀槽中连续地通过, 在所述镀槽中进行电镀,

使用混合 2 种以上由形成所述合金镀层的各金属的每种金属形成的金属颗粒而成的阳极作为所述阳极,

基于所述阳极中的各金属颗粒的全表面积比率来决定构成所述阳极的各金属颗粒的混合比例, 所述全表面积比率能够使构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率成为与构成所述合金镀层的各金属的重量比率相对应的溶解比率。

2. 根据权利要求 1 所述的具有合金镀层的金属板的制造方法, 其特征在於,

在将形成所述合金镀层的各金属设为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n , 将构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率 (单位是%) 设为 $y(M_1)$ 、 $y(M_2)$ 、 $y(M_3)$ 、 \dots 、 $y(M_n)$, 将构成所述合金镀层的各金属的重量比率 (单位是%) 设为 $z(M_1)$ 、 $z(M_2)$ 、 $z(M_3)$ 、 \dots 、 $z(M_n)$ 的情况下, 基于所述阳极中的各金属颗粒的全表面积比率来决定构成所述阳极的各金属颗粒的混合比例, 所述全表面积比率能够针对 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 的每一个, 使构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率相对于构成所述合金镀层的各金属的重量比率满足下式 (1) 的关系,

$$z(M_x) - 21 \leq y(M_x) \leq z(M_x) + 21 \dots (1)$$

(在所述式 (1) 中, M_x 分别表示 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n)。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的具有合金镀层的金属板的制造方法, 其特征在於,

在所述镀槽中进行电镀时, 将向所述阳极中补充所述金属颗粒时的所述金属颗粒的补充比率设为与构成所述合金镀层的各金属的重量比率相对应的比率。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的具有合金镀层的金属板的制造方法, 其特征在於,

所述各金属颗粒使用特征长度为 $5\text{mm} \sim 50\text{mm}$, 且体积为 $60\text{mm}^3 \sim 5000\text{mm}^3$ 的颗粒。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的具有合金镀层的金属板的制造方法, 其特征在於,

所述合金镀层是镍-钴合金镀层,

所述阳极是将镍颗粒和钴颗粒混合而成的阳极。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的具有合金镀层的金属板的制造方法, 其特征在於,

将作为所述合金镀层中的钴的重量比率 (单位是%) 的 $z(\text{Co})$ 设为 $40 \leq z(\text{Co}) \leq 60$, 并以如下方式决定构成所述阳极的所述镍颗粒和所述钴颗粒的混合比例: 即, 使作为所述钴颗粒的全表面积比率 (单位是%) 的 $x(\text{Co})$ 在与所述 $z(\text{Co})$ 和构成所述阳极的所述钴颗粒的溶解比率 (单位是%) 的 $y(\text{Co})$ 的关系上满足下式 (2)、(3),

$$z(\text{Co}) - 21 \leq y(\text{Co}) \leq z(\text{Co}) + 21 \dots (2)$$

$$y(\text{Co}) = -0.8x(\text{Co})^2/100 + 1.8x(\text{Co}) \dots (3)。$$

具有合金镀层的金属板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有合金镀层的金属板的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,公知有一种通过电镀在钢板等金属板上形成含有镍、钴等的合金镀层的方法(例如,参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:W01997/042667

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 作为在工业上制造具有这样的合金镀层的金属板的方法,通常是向镀槽中连续地供给金属带而在镀槽中连续地进行电镀的方法,采用这样的方法,能够在金属带上连续地形成合金镀层。但是,另一方面,在这样的方法中,为了使通过连续地形成合金镀层而得到的合金镀层的组成恒定,需要抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动。

[0008] 作为抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动的方法,例如能够列举出这样的方法:为了补充由于形成合金镀层而消耗的金属离子,向镀液中添加金属盐化合物粉末,使其溶解在镀液中。但是,在该方法中,将连续地添加粉末这种操作付诸实施是很困难的,在连续地添加预先将粉末溶解于水而成的液体的情况下,水也同时进入到镀液中,因此,在抑制金属离子浓度变动时需要进行液量的平衡也要考虑的调整。此外,虽然能够补充消耗的金属离子,但随着金属盐化合物粉末的添加,在镀液中平衡阴离子(日文:対アニオン)会增加,结果,存在无法得到作为目标的合金镀层的组成、特性这样的不良情况。并且,由于该金属盐化合物粉末通常昂贵,因此,也存在制造成本升高这样的问题。

[0009] 此外,作为抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动的另一个方法,考虑采用由构成合金镀层的各金属形成的阳极来作为阳极(anode)的方法。即,若例示形成镍-钴合金镀层的情况,则采用镍电极和钴电极作为阳极,将它们作为镍离子和钴离子的供给源的方法。但是,在该方法中,由于根据镍电极和钴电极的个数相应地确定自这些电极供给的镍离子和钴离子的比率,因此,存在只能形成特定比率的合金镀层这样的问题。此外,在该方法中,使用多个阳极,需要针对各阳极分别控制电流,但始终向各阳极中均匀地持续通入电流是非常困难的,因此,也存在无法稳定地形成合金镀层这样的问题。

[0010] 并且,作为抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动的另一个方法,也考虑采用由构成合金镀层的各金属的合金形成的合金颗粒来作为阳极(阳极)的方法。但是,存在这样的问题,由合金形成的颗粒的制作并不容易,特别是含有熔点高的金属的合金颗粒的制作极为困难。此外,在采用合金颗粒的方法中,需要采用与作为目标的合金镀层相应的组成比例的合金颗粒,在这种情况下,存在需要根据作为目标的合金镀层的金属比例

相应地准备合金颗粒的问题,并且在变更作为目标的合金镀层的情况下,存在必须将填充在阳极篮中的合金颗粒全部调换的问题,因此麻烦。并且,在采用合金颗粒的方法中,根据构成合金颗粒的金属的种类,存在自合金颗粒溶解的各金属的比率(溶解比率)不稳定的情况,也存在无法形成作为目标的合金镀层这样的问题。

[0011] 本发明即是鉴于这样的实际状况而完成的,其目的在于提供一种具有合金镀层的金属板的制造方法,使用该方法,能够在制造具有合金镀层的金属板时,抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动,由此能够使得到的合金镀层的组成稳定。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等为了达到所述目的而进行了深入研究,结果发现,在使金属带在具备阳极和含有用于形成合金镀层的2种以上金属离子的镀液的镀槽中连续地通过而在镀槽中进行电镀时,使用将用于形成合金镀层的2种以上金属颗粒混合而成的阳极作为阳极,而且控制各金属颗粒的全表面积比率,由此,使构成阳极的各金属颗粒的溶解比率恒定,由此抑制镀液中的金属离子的浓度的变动,从而能够达到所述目的,以至于完成本发明。另外,在本发明中,各金属颗粒表示由各金属的每种金属形成的金属颗粒。

[0014] 即,采用本发明,提供一种具有合金镀层的金属板的制造方法,该方法用于制造具有合金镀层的金属板,该制造方法的特征在于,包括这样的工序:使金属带在具备阳极和含有用于形成所述合金镀层的2种以上金属离子的镀液的镀槽中连续地通过,在所述镀槽中进行电镀,使用混合2种以上由形成所述合金镀层的各金属的每种金属形成的金属颗粒而成的阳极作为所述阳极,基于所述阳极中的各金属颗粒的全表面积比率来决定构成所述阳极的各金属颗粒的混合比例,所述全表面积比率能够使构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率成为与构成所述合金镀层的各金属的重量比率相对应的溶解比率。

[0015] 本发明的制造方法能够构成为,在将形成所述合金镀层的各金属设为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n ,将构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率(单位是%)设为 $y(M_1)$ 、 $y(M_2)$ 、 $y(M_3)$ 、 \dots 、 $y(M_n)$,将构成所述合金镀层的各金属的重量比率(单位是%)设为 $z(M_1)$ 、 $z(M_2)$ 、 $z(M_3)$ 、 \dots 、 $z(M_n)$ 的情况下,基于所述阳极中的各金属颗粒的全表面积比率来决定构成所述阳极的各金属颗粒的混合比例,所述全表面积比率能够针对 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 各自,使构成所述阳极的各金属颗粒的溶解比率相对于构成所述合金镀层的各金属的重量比率满足下式(1)的关系,

[0016] $z(M_x) - 21 \leq y(M_x) \leq z(M_x) + 21 \dots (1)$

[0017] (在所述式(1)中, M_x 分别表示 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 。)

[0018] 本发明的制造方法能够构成为,在所述镀槽中进行电镀时,将向所述阳极中补充所述金属颗粒时的所述金属颗粒的补充比率设为与构成所述合金镀层的各金属的重量比率相对应的比率。

[0019] 本发明的制造方法能够构成为,所述各金属颗粒使用特征长度(日文:代表長さ)为 $5\text{mm} \sim 50\text{mm}$,且体积为 $60\text{mm}^3 \sim 5000\text{mm}^3$ 的颗粒。

[0020] 此外,本发明的制造方法能够构成为,所述合金镀层是镍-钴合金镀层,所述阳极是将镍颗粒和钴颗粒混合而成的阳极。

[0021] 并且,本发明的制造方法能够构成为,将作为所述合金镀层中的钴的重量比率(单位是%)的 $z(\text{Co})$ 设为 $40 \leq z(\text{Co}) \leq 60$,并以如下方式决定构成所述阳极的所述镍颗

粒和所述钴颗粒的混合比例；即，使作为所述钴颗粒的全表面积比率（单位是%）的 $x(\text{Co})$ 在与所述 $z(\text{Co})$ 和构成所述阳极的所述钴颗粒的溶解比率（单位是%）的 $y(\text{Co})$ 的关系上满足下式 (2)、(3)，

$$[0022] \quad z(\text{Co}) - 21 \leq y(\text{Co}) \leq z(\text{Co}) + 21 \cdots (2)$$

$$[0023] \quad y(\text{Co}) = -0.8x(\text{Co})^2 + 1.8x(\text{Co}) \cdots (3)。$$

[0024] 发明的效果

[0025] 采用本发明，在制造具有合金镀层的金属板时，使用将用于形成所述合金镀层的 2 种以上金属颗粒混合而成的阳极作为电镀所采用的阳极，而且控制各金属颗粒的全表面积比率，由此，能够抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动，由此能够使得到的合金镀层的组成稳定。

附图说明

[0026] 图 1 是表示在本实施方式中使用的镀敷流水线的一例子的图。

[0027] 图 2 是用于说明以往例的镀敷处理方法的图。

[0028] 图 3 是用于说明以往例的镀敷处理方法的图。

[0029] 图 4 是用于说明以往例的镀敷处理方法的图。

[0030] 图 5 是用于说明以往例的镀敷处理方法的图。

[0031] 图 6 是表示实施例的、随着镀敷处理而变动的镍离子的浓度和钴离子的浓度的测量结果的图。

[0032] 图 7 是表示比较例的、随着镀敷处理而变动的镍离子的浓度和钴离子的浓度的测量结果的图。

[0033] 图 8 是表示实施例和比较例的阳极 70a ~ 70d 中的钴混合比率（表面积比）和钴溶解比率（重量比）的关系的图。

具体实施方式

[0034] 以下，根据附图说明本发明的实施方式。

[0035] 图 1 是表示在本实施方式中使用的镀敷流水线的一例子的图。本实施方式的镀敷流水线是用于在金属带 10 上形成合金镀层的流水线，如图 1 所示，通过利用导电辊 (conductor roll) 40 将金属带 10 连续地输送到具有镀液 30 的镀槽 20 内，并在镀槽 20 内进行电镀，从而在金属带 10 上连续地形成有合金镀层。

[0036] 如图 1 所示，本实施方式的镀敷流水线具备用于将金属带 10 输送到镀槽 20 内的导电辊 40、用于在镀槽 20 内改变金属带 10 的行进方向的沉没辊 50 以及用于将金属带 10 自镀槽 20 牵引上来的导电辊 60。在本实施方式中。这些各辊中的导电辊 40、60 与整流器 80a、80b 电连接，导电辊 40、60 借助整流器而从外部电源（未图示）被供给有阴极电流。于是，由此，金属带 10 借助导电辊 40、60 而从外部电源被施加有直流电流。

[0037] 此外，在镀槽 20 内浸渍有 4 根阳极 70a ~ 70d，这 4 根阳极 70a ~ 70d 中，阳极 70a、70d 与整流器 80a 电连接，而且，阳极 70b、70c 与整流器 80b 电连接，阳极 70a ~ 70d 借助整流器 80a、80b 而从外部电源（未图示）被供给有阳极电流。

[0038] 因此，金属带 10 在导电辊 40、60 的作用下通电，并通过使金属带 10 在通电的状态

下被输送到镀槽 20 内的镀液 30 中,在 4 根阳极 70a ~ 70d 的作用下对金属带 10 进行合金镀敷,在金属带 10 上形成合金镀层。

[0039] 在本实施方式中,作为金属带 10 并没有特别的限定,例如可以使用钢板、无锈钢板、铝合金板、镀锌钢板、锌-钴-钼复合镀敷钢板、锌-镍合金镀敷钢板、锌-铁合金镀敷钢板、合金化熔融锌镀敷钢板、锌-铝合金镀敷钢板、锌-铝-镁合金镀敷钢板、镀镍钢板、镀铜钢板或者不锈钢钢板等各种金属。

[0040] 此外,在本实施方式中,作为形成在金属带 10 上的合金镀层并没有特别的限定,例如从后述的作为阳极 70a ~ 70d 形成用的金属颗粒的取得可能性、该金属颗粒的稳定性等方面考虑,能够列举出镍-钴合金镀层、镍-锡合金镀层、镍-锌合金镀层、铜-镍合金镀层、锡-锌合金镀层、锡-铜合金镀层、锡-钴合金镀层、铜-锌合金镀层、铜-钴合金镀层等。即使在这些镀层中,在应用于电池容器用途的情况下,在能够确保高导电性这一点上优选为镍-钴合金镀层。此外,作为镍-钴合金镀层,优选的是,钴的含有比例 ($z(\text{Co})$) 在 40 重量% ~ 60 重量% ($40 \leq z(\text{Co}) \leq 60$) 的范围内。通过使钴的含有比例在所述范围内,在应用于电池容器用途的情况下,能够在防止钴溶出到电解液中的同时确保高导电性。

[0041] 作为镀液 30,使用与形成在金属带 10 上的合金镀层的种类、合金组成相应的液体即可,通常使用含有构成合金镀层的各金属的离子的液体,该合金镀层形成在金属带 10 上。例如,在将要形成在金属带 10 上的合金镀层设为镍-钴合金镀层的情况下,可以使用含有硫酸镍、氯化镍、硫酸钴以及硼酸而成的瓦特浴作为基础的镀浴等作为镀液 30。另外,这种情况下的混合量例如可以设为硫酸镍:10g/L ~ 300g/L、氯化镍:20g/L ~ 60g/L、硫酸钴:10g/L ~ 250g/L、硼酸:10g/L ~ 40g/L 的范围。另外,在本实施方式中,也可以是,准备比镀槽 20 的容量多的量的镀液作为镀液 30,将准备好的镀液 30 中的一部分预先放入到设置在镀槽 20 外部的镀液槽(未图示)内,在利用泵等使镀液槽和镀槽 20 之间循环的同时进行电解处理。

[0042] 此外,在本实施方式中,使用将用于在金属带 10 上形成合金镀层的 2 种以上金属的颗粒混合而成的电极作为阳极 70a ~ 70d。即,例如,在形成在金属带 10 上的合金镀层是 M_1 的金属和 M_2 的金属这 2 种金属的合金的情况下,使用将 M_1 的金属的颗粒和 M_2 的金属的颗粒混合而成的电极。另外,阳极 70a ~ 70d 详细说明见后述。

[0043] 作为整流器 80a、80b 并没有特别的限定,其可以根据向导电辊 40、60 和阳极 70a ~ 70d 供给的电流的大小、电压相应地使用公知的整流器。

[0044] 而且,在本实施方式中,通过如下方式,对金属带 10 实施电镀,在金属带 10 上形成合金镀层。

[0045] 即,首先,金属带 10 被导电辊 40 输送到镀槽 20 内,在镀槽 20 的镀液 30 中被输送到浸渍在镀液 30 中的阳极 70a、70b 之间。于是,金属带 10 在通过阳极 70a、70b 之间时与阳极 70a、70b 对立,通过在直流电流的作用下进行电镀,从而形成合金镀层,所述直流电流是借助通电的导电辊 40、60 而从外部电源被施加在金属带 10 上的。

[0046] 接着,金属带 10 在阳极 70a、70b 的作用下被实施了电镀之后,利用沉没辊 50 改变行进方向,然后被输送到浸渍在镀液 30 中的阳极 70c、70d 之间。于是,金属带 10 在通过阳极 70c、70d 之间时与阳极 70c、70d 对立,通过在直流电流的作用下进行电镀,从而进一步形成合金镀层,所述直流电流是借助通电的导电辊 40、60 而从外部电源被施加在金属带 10 上

的。接着,金属带 10 被导电辊 60 牵引上来。在本实施方式中,通过这样的方式,在金属带 10 上形成合金镀层。

[0047] 另外,在图 1 中作为在本实施方式中使用的镀敷流水线仅表示了镀槽 20,但也可以是这样的结构:具有在镀槽 20 中进行电镀之前用于对金属带 10 进行脱脂的脱脂处理槽和脱脂液冲洗处理槽、用于进行酸洗的酸洗处理槽和酸洗液冲洗处理槽。在这种情况下,金属带 10 在被输送到脱脂处理槽进行了脱脂之后被输送到脱脂液冲洗处理槽,在脱脂液冲洗槽中,脱脂处理液被冲洗掉。然后,被输送到酸洗处理,在酸洗处理槽中进行了酸洗之后被输送到酸洗液冲洗处理槽,在酸洗液冲洗处理槽中,酸洗处理液被冲洗掉。然后,被输送到镀槽 20,在镀槽 20 内被实施电镀。

[0048] 此外,在本实施方式中,也可以还具备在镀槽 20 中进行电镀之前用于对金属带 10 实施触击电镀等前处理的处理槽、在镀槽 20 中进行了电镀之后用于对金属带 10 进行冲洗附着在金属带 10 上的镀层处理液 30 的电解液冲洗处理槽。

[0049] 并且,在图 1 中例示地表示了具有一个镀槽 20 的结构,但也可以设为根据要形成在金属带 10 上的合金镀层的厚度等相应地连续具有多个镀槽 20 这样的结构。

[0050] 接着,详细说明在本实施方式中使用的阳极 70a ~ 70d。在本实施方式中,使用将用于在金属带 10 上形成合金镀层的 2 种以上金属的颗粒混合而成的电极作为阳极 70a ~ 70d。具体地讲,在合金镀层是 M_1 的金属、 M_2 的金属这 2 种金属的合金的情况下,使用将 M_1 的金属的颗粒和 M_2 的金属的颗粒在混合的状态下填充到阳极篮中而成的电极。即,例如,在将要形成在金属带 10 上的合金镀层设为镍-钴合金镀层的情况下,能够通过将镍颗粒和钴颗粒在混合的状态下填充到阳极篮中而构成阳极 70a ~ 70d。

[0051] 或者,在将要形成在金属带 10 上的合金镀层设为 3 种以上金属的合金的情况(例如,设为 M_1 、 M_2 、 M_3 的合金的情况)下,使用与这 3 种以上合金相对应的金属的颗粒构成阳极 70a ~ 70d 即可。

[0052] 此外,在本实施方式中,通过如下方式决定用作阳极 70a ~ 70d 的多个金属颗粒的混合比例。即,求出构成后述的阳极 70a ~ 70d 的各金属颗粒的全表面积比率,基于该全表面积比率决定用作阳极 70a ~ 70d 的多个金属颗粒的混合比例,所述全表面积比率能够使构成阳极 70a ~ 70d 的各金属颗粒的溶解比率成为与构成形成在金属带 10 上的合金镀层的各金属的重量比率相对应的溶解比率。

[0053] 作为多个金属颗粒的混合比例的更具体的决定方法,优选为以下所述那样。另外,以下,将用于形成形成在金属带 10 上的合金镀层的各金属设为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n ,将构成阳极 70a ~ 70d 的各金属颗粒的溶解比率(单位是%)设为 $y(M_1)$ 、 $y(M_2)$ 、 $y(M_3)$ 、 \dots 、 $y(M_n)$,将构成形成在金属带 10 上的合金镀层的各金属的重量比率(单位是%)设为 $z(M_1)$ 、 $z(M_2)$ 、 $z(M_3)$ 、 \dots 、 $z(M_n)$ 。

[0054] 而且,在本实施方式中,求出阳极 70a ~ 70d 中的各金属颗粒的全表面积比率,基于该各金属颗粒的全表面积比率决定用作阳极 70a ~ 70d 的多个金属颗粒的混合比例,所述全表面积比率针对 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 中的各金属,能够使构成阳极 70a ~ 70d 的各金属颗粒的溶解比率相对于构成合金镀层的各金属的重量比率满足下式(1)的关系。

[0055]
$$z(M_x) - 21 \leq y(M_x) \leq z(M_x) + 21 \dots (1)$$

[0056] (在所述式(1)中, M_x 分别表示 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 。)

[0057] 另外,在本实施方式中,优选的是求出满足所述式(1)的关系这样的阳极70a~70d中的各金属颗粒的全表面积比率,基于该各金属颗粒的全表面积比率决定用作阳极70a~70d的多个金属颗粒的混合比例,但更优选的是满足下式(4)的关系,进一步优选的是满足下式(5)的关系。

$$[0058] \quad z(M_x) - 11 \leq y(M_x) \leq z(M_x) + 11 \dots (4)$$

$$[0059] \quad z(M_x) - 5 \leq y(M_x) \leq z(M_x) + 5 \dots (5)$$

[0060] (在所述式(4)、(5)中, M_x 分别表示 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 。)

[0061] 采用本实施方式,通过像所述那样控制,能够使在镀液30中由于在金属带10上形成合金镀层而消耗的 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 的金属离子的量和自阳极供给的 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 的金属离子的量大致相同,由此,能够使镀液30中所含有的 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 的金属离子的比率和含有比例恒定。于是,其结果,能够使形成在金属带10上合金镀层的组成稳定。

[0062] 在此,在本实施方式中,能够根据阳极70a~70d中的各金属颗粒的全表面积比率控制各金属颗粒的溶解比率。即,各金属颗粒的溶解比率依赖于阳极70a~70d中的各金属颗粒的全表面积比率。因此,在本实施方式中,像所述那样通过控制阳极70a~70d中的各金属颗粒的全表面积比率,来控制各金属颗粒的溶解比率,由此,使镀槽20中的金属离子浓度恒定,使形成在金属带10上的合金镀层的组成稳定。

[0063] 另外,各金属颗粒的溶解比率是因阳极电流而溶解的各金属的重量比例,其能够根据镀敷反应中的离子得失(日文:イオン収支)来计算。

[0064] 此外,各金属颗粒的全表面积比率是各金属颗粒的表面积相对于构成阳极70a~70d的全部金属颗粒的表面积的比例。即,例如,在阳极70a~70d由镍颗粒和钴颗粒形成的情况下,钴的全表面积比率表示全部钴颗粒的表面积相对于构成阳极70a~70d的全部镍颗粒的表面积和全部钴颗粒的表面积的总和的比率。例如在将镍颗粒的比表面积设为 S_{Ni} [cm^2/g],将镍颗粒的混合量设为 A_{Ni} [g]时,能够用 $A_{Ni} \times S_{Ni}$ [cm^2]表示全部镍颗粒的表面积。此外,在将钴颗粒的比表面积设为 S_{Co} [cm^2/g],将钴颗粒的混合量设为 A_{Co} [g]时,能够用 $A_{Co} \times S_{Co}$ [cm^2]表示全部钴颗粒的表面积。因而,在本实施方式中,通过控制根据混合量和比表面积计算的各金属颗粒的全表面积比率,能够使镀液30中的金属离子浓度恒定,能够使形成在金属带10上的合金镀层的组成稳定,所述全表面积比率能够使各金属颗粒的溶解比率成为与形成在金属带10上的合金镀层中的金属比率(重量比率)相对应的溶解比率。

[0065] 此外,在本实施方式中,例如在将要形成在金属带10上的合金镀层设为镍-钴合金镀层的情况下,优选的是将钴的重量比率设为40重量%~60重量%,即将作为镍-钴合金镀层中的钴的重量比率(单位是%)的 $z(\text{Co})$ 设为 $40 \leq z(\text{Co}) \leq 60$,在这种情况下,优选的是如下所述那样地设定镍颗粒和钴颗粒的混合比例(重量比率)。

[0066] 即,在将阳极70a~70d中所含有的钴颗粒的全表面积比率(单位是%)设为 $x(\text{Co})$,将构成阳极70a~70d的钴颗粒的溶解比率(单位是%)设为 $y(\text{Co})$ 的情况下,优选的是,将构成阳极70a~70d的镍颗粒和钴颗粒的混合比例决定为使得 $x(\text{Co})$ 在与 $z(\text{Co})$ 和 $y(\text{Co})$ 的关系上满足下式(2)、(3)。

$$[0067] \quad z(\text{Co}) - 21 \leq y(\text{Co}) \leq z(\text{Co}) + 21 \dots (2)$$

$$[0068] \quad y(\text{Co}) = -0.8x(\text{Co})^2/100 + 1.8x(\text{Co}) \dots (3)$$

[0069] 另外,在此,在将阳极70a~70d中所含有的镍颗粒的全表面积比率(单位是%)

设为 $x(\text{Ni})$, 将构成阳极 70a ~ 70d 的镍颗粒的溶解比率 (单位是%) 设为 $y(\text{Ni})$, 将镍—钴合金镀层中的镍的重量比率 (单位是%) 设为 $z(\text{Ni})$ 的情况下, 通常是 $x(\text{Co})+x(\text{Ni}) = 100$ 、 $y(\text{Co})+y(\text{Ni}) = 100$ 、 $z(\text{Co})+z(\text{Ni}) = 100$ 的关系成立。

[0070] 在本实施方式中, 通过以使构成阳极 70a ~ 70d 的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 满足所述式 (2)、(3) 的方式控制阳极 70a ~ 70d 中所含有的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$, 能够使镀液 30 中所含有的镍离子和钴离子的比率和含有比例恒定。于是, 其结果, 能够使形成在金属带 10 上的镍—钴合金镀层的组成稳定。另外, 从能够使镍—钴合金镀层的组成更加稳定的方面考虑, 更优选的是构成阳极 70a ~ 70d 的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 满足下式 (6), 进一步优选的是构成阳极 70a ~ 70d 的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 满足下式 (7)。

$$[0071] \quad z(\text{Co}) - 11 \leq y(\text{Co}) \leq z(\text{Co}) + 11 \cdots (6)$$

$$[0072] \quad z(\text{Co}) - 5 \leq y(\text{Co}) \leq z(\text{Co}) + 5 \cdots (7)$$

[0073] 另外, 所述式 (2) 是表示构成阳极 70a ~ 70d 的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 和合金镀层中的钴的重量比率 $z(\text{Co})$ 之间的关系的关系式, 根据本发明人等的见解, 通过使 $y(\text{Co})$ 在与 $z(\text{Co})$ 的关系上满足所述式 (2) (更优选的是满足所述式 (6), 进一步优选的是满足所述式 (7)), 使镀液 30 中所含有的镍离子和钴离子的比率和含有比例恒定, 由此, 能够使形成在金属带 10 上的镍—钴合金镀层的组成稳定。

[0074] 此外, 所述式 (3) 是表示构成阳极 70a ~ 70d 的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 和阳极 70a ~ 70d 中所含有的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$ 之间的关系的关系式, 根据本发明人等的见解, 在合金镀层中的钴的重量比率 $z(\text{Co})$ 处于 $40 \leq z(\text{Co}) \leq 60$ 的范围的情况下, $y(\text{Co})$ 和 $x(\text{Co})$ 满足所述式 (3) 的关系。因此, 采用本实施方式, 能够基于所述式 (2) 求出作为目标的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$, 利用求得的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 按照所述式 (3) 求出作为目标的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$, 基于求得的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$ 决定镍颗粒和钴颗粒的混合比例 (重量比率)。

[0075] 例如在将镍—钴合金镀层中的钴的重量比率 $z(\text{Co})$ 设为 $z(\text{Co}) = 50$ (即 50 重量%) 的情况下, 构成阳极 70a ~ 70d 的钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 根据所述式 (2) 优选的是 $29 \leq y(\text{Co}) \leq 71$, 根据所述式 (6) 更优选的是 $39 \leq y(\text{Co}) \leq 61$, 根据所述式 (7) 进一步优选的是 $45 \leq y(\text{Co}) \leq 55$ 。此外, 这种情况下的阳极 70a ~ 70d 中所含有的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$ 根据所述式 (2)、(3) 优选的是 $17.5 \leq x(\text{Co}) \leq 51.0$, 根据所述式 (3)、(6) 更优选的是 $24.3 \leq x(\text{Co}) \leq 41.6$, 根据所述式 (3)、(7) 进一步优选的是 $28.6 \leq x(\text{Co}) \leq 36.5$ 。

[0076] 这样, 例如, 根据将镍—钴合金镀层中的钴的重量比率 $z(\text{Co})$ 设为 $z(\text{Co}) = 50$ 的情况下的具体的数值范围也可明确, 在本实施方式中, 为了形成稳定的合金镀层, 构成阳极 70a ~ 70d 的金属颗粒的混合比例 (重量比率) 并不一定与合金镀层的金属比率 (重量比率) 相对应, 而是需要设为满足所述各式这样的关系。于是, 在本实施方式中, 求出满足所述各式这样的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$, 基于此求出构成阳极 70a ~ 70d 的镍颗粒和钴颗粒的混合比例 (重量比率)。另外, 作为根据钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$ 求出镍颗粒和钴颗粒的混合比例 (重量比率) 的方法, 例如能够列举出利用镍颗粒和钴颗粒的每单位重量的表面积的值的方法等。

[0077] 此外, 在所述内容中, 主要以在金属带 10 上形成镍—钴合金镀层的情况为例示进行了说明, 但并不限定于这样的形态。

[0078] 另外,在本实施方式中,用作阳极 70a ~ 70d 的多个金属颗粒的形状和混合比例设为所述的范围即可,但用作阳极 70a ~ 70d 的多个金属颗粒通常无法避免随着镀敷处理的进行而发生溶解、消耗。

[0079] 特别是在各金属颗粒的密度没有太大的不同,作为目标的溶解比率是 1 : 1 的情况下,期望的是,各金属颗粒为相同形状和相同尺寸,这是因为,各金属颗粒只要是相同形状和相同尺寸,就也能够抑制由消耗引起的各金属颗粒的全表面积比率的变动,因此,由此能够形成稳定的合金镀层。但是,另一方面,在难以取得相同形状和相同尺寸的金属颗粒的情况、在构成各金属颗粒的金属的密度不同的情况还有作为目标的溶解比率不是 1 : 1 的情况下,并不一定必须使用相同形状和相同尺寸的金属颗粒,期望选择使用能够降低由消耗引起的各金属颗粒的全表面积比率变化这样的形状和尺寸的颗粒。特别是通过调整各金属颗粒的形状和尺寸,即使各金属颗粒的相同形状和相同尺寸未必相同,也能够预测由各金属颗粒每 1 颗的消耗引起的表面积变化,因此,只要该表面积变化在各金属颗粒之间是同步的,就能够有效地抑制由消耗引起的各金属颗粒的全表面积比率的变动,由此能够形成稳定的合金镀层。

[0080] 此外,在本实施方式中,除了所述方法之外,像后述那样,为了补充消耗的金属颗粒,即使通过以预定的比率定期地补充各金属颗粒,也能够抑制由已经消耗了的金属颗粒的影响而引起的各金属颗粒的全表面积比率的变动。

[0081] 此外,在本实施方式中,在金属带 10 上形成合金镀层时使形成的合金镀层的组成稳定这一点上考虑,进行电镀时的电流密度优选为 $1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 40\text{A}/\text{dm}^2$, 镀液 30 的 pH 优选为 1.5 ~ 5。此外,镀液 30 的温度(浴温)优选为 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。进行镀敷时的电流密度过大或者过小,或者镀液 30 的 pH 过高、过低,以及镀液 30 的温度过高或者过低,形成的合金镀层的组成都有可能变得不稳定。

[0082] 并且,在本实施方式中,由于随着镀敷处理的进行而各金属颗粒溶解消耗,因此,优选的是定期地向阳极篮中补充各金属颗粒。另外,补充各金属颗粒时的各金属颗粒的补充比例并没有特别的限定,但优选的是将补充比例设为与构成合金镀层的各金属的重量比率相对应的比率。例如在将要形成在金属带 10 上的合金镀层设为钴的含有比例为 50 重量%的镍-钴合金镀层的情况下,补充的各金属颗粒的比例按“镍颗粒:钴颗粒”的重量比设为 1 : 1 即可。特别是由于阳极 70a ~ 70d 中的各金属颗粒以与形成的合金镀层的组成比例相应的重量比溶解,因此,在本实施方式中,在补充金属颗粒时,期望以与构成合金镀层的各金属的重量比率相对应的比率补充,由此能够稳定地形成合金镀层。此外,在本实施方式中,在补充金属颗粒时,以与构成合金镀层的各金属的重量比率相对应的比率补充即可,因此,即使在随着镀敷的进行而金属颗粒消耗的情况下,也能够更简便地补充金属颗粒。

[0083] 另外,作为补充金属颗粒的时机并没有特别的限定,但在金属颗粒溶解而总表面积减少时,也就是构成阳极 70a ~ 70d 的全部金属颗粒的表面积减少时,阳极或者阴极的电流密度脱离设定范围,因此,期望连续地补充颗粒。

[0084] 此外,在本实施方式中,作为阳极 70a ~ 70d 所采用的金属颗粒并没有特别的限定,但优选使用特征长度(在金属颗粒是球状的情况下是指其直径的意思,在金属颗粒是其他形状的情况下是指其形状的最大长度)为 5mm ~ 50mm(优选为 5mm ~ 40mm)、且体积为 $60\text{mm}^3 \sim 5000\text{mm}^3$ 的颗粒。采用本实施方式,通过使用这样的特征长度和体积的颗粒,在

补充金属颗粒时,能够使总表面积稳定而没有显著的变化并以期望的重量比连续地补充金属颗粒,而且能够抑制由消耗引起的比表面积的变动,从而能够抑制各金属颗粒的全表面积的变动,能够抑制各金属颗粒的全表面积比率的变动。并且,通过使用这样的特征长度和体积的颗粒,利用在补充过程中追加的金属颗粒,能够抑制由已经消耗了的金属颗粒的影响引起的各金属颗粒的全表面积比率的变动,能够获得充分的稳定性。

[0085] 特别是在金属颗粒的特征长度过大时,每 1 个金属颗粒的重量和面积变大,因此,在通过补充追加了金属颗粒时,金属颗粒的总表面积的变化变显著,总表面积难以稳定。并且,特别是在各金属分别使用不同大小的金属颗粒的情况下,在如上所述以重量比补充金属颗粒的情况下,各金属颗粒的全表面积比率易于变化,因此并不理想。相对于此,本发明人等考虑到在工业上能够生产的镀敷速度、阳极篮的大小、被镀层包覆的金属带 10 的大小、设备的大小,进行了深入的研究,结果发现,可通过使用特征长度和体积处于所述范围的颗粒作为金属颗粒,来抑制由补充引起的总表面积和各金属颗粒的全表面积比率的变化,因此,从这样的抑制由补充引起的总表面积和各金属颗粒的全表面积比率的变化这样的方面考虑,在本实施方式中,优选使用特征长度和体积处于所述范围的颗粒作为金属颗粒。

[0086] 另一方面,在使用的金属颗粒的大小即体积(未被消耗的初始大小)过大时,在未被消耗的初始的金属颗粒和消耗后的金属颗粒之间,比表面积的差变大,由此,消耗所伴随的各金属颗粒的全表面积比率的变动显著变大。而且,其结果,形成的合金镀层的组成变得不稳定,因此并不理想。此外,在金属颗粒的特征长度过大时,难以没有间隙地填充到阳极篮内,填充率变低,并且有可能产生不存在颗粒的空洞。此外,向镀液 30 溶解的溶解性有可能降低。

[0087] 另一方面,在特征长度过小的情况、体积过小的情况下,在向阳极篮中填充时颗粒会跳动或者掉落,因此难以处理,而且金属颗粒有可能自阳极篮的眼掉出,在阳极篮和设置在阳极篮的外侧的阳极袋之间塞满而成为突起状。在特征长度过大时,难以没有间隙地填充到阳极篮内,填充率变低,并且有可能产生不存在颗粒的空洞。此外,向镀液 30 溶解的溶解性有可能降低。

[0088] 相对于此,通过使用特征长度 5mm ~ 50mm、体积 60mm³ ~ 5000mm³ 的颗粒作为金属颗粒,在补充时能够使总表面积稳定而没有显著变化并以重量比连续地补充,而且能够抑制消耗所伴随的比表面积的变动,从而能够抑制各金属颗粒的全表面积比率的变动。并且,通过使用具有这样的特征长度和体积的金属颗粒,利用在补充过程中追加的金属颗粒,能够抑制由已经消耗了的金属颗粒的影响引起的各金属颗粒的全表面积比率的变动,能够获得充分的稳定性。

[0089] 此外,在本实施方式中,作为阳极 70a ~ 70d 所采用的金属颗粒的形状并没有特别的限定,但例如,优选使用球状、椭圆体、圆柱状、硬币形状或者接近这些形状的形状的颗粒。特别是,通过使用这样的形状的颗粒,即使在填充到阳极 70a ~ 70d 中,随着电镀的进行而消耗(溶解)变小了的情况下,也能够保持初始形状直到一定程度的大小为止,而且即使在进行了溶解的情况下,最终也接近球状,因此,易于进行消耗所伴随的各金属颗粒的全表面积比率的变动的计算或者预想,因此,存在易于使各金属颗粒的全表面积比率稳定这样的优点。

[0090] 此外,在本实施方式中,为了调整镀液的浓度,也可以适当地添加金属盐化合物粉末。另外,期望在不损害本发明的作用效果的范围内适当地设定金属盐化合物粉末的添加量。

[0091] 在本实施方式中,在通过电镀在金属带 10 上形成合金镀层时,使用将用于形成合金镀层的 2 种以上金属颗粒混合而成的阳极作为阳极(阳极)70a~70d。因此,采用本实施方式,能够抑制镀槽所含有的镀液中的金属离子浓度的变动,由此,能够在金属带 10 上稳定地形成合金镀层。特别是采用本实施方式,例如不会像向镀液中添加金属盐化合物粉末使其溶解于镀液的方法那样产生平衡阴离子增加这样的不良情况,因此,能够有效地防止伴随于此的问题即无法稳定地得到作为目标的组成和特性的镀覆膜这样的问题。

[0092] 此外,采用本实施方式,通过变更用于形成合金镀层的金属颗粒的混合比例,能够细致地设定阳极的溶解比率,因此,由此能够从广泛的组成范围详细地选择合金镀层的合金组成。

[0093] 特别是在例示形成镍-钴合金镀层的情况时,使用镍电极和钴电极作为阳极,在将这些电极作为镍离子和钴离子的供给源的方法中存在以下的问题。

[0094] 即,例如像图 2 所示的例子那样,在图 1 所示的镀敷流水线中,将构成镀敷流水线的阳极 70a、70d 设为镍电极,由钴电极构成阳极 70b、70c,为了形成镍和钴的比例按摩尔比为 1 : 1 的镍-钴合金镀层而向各阳极 70a~70d 中分别通入 1000A 的电流,在设为这样的结构的情况下,在金属带 10 的一个面(接近阳极 70a、70d 的面)中,形成的合金层成为富镍的组成,在金属带 10 的另一个面(接近阳极 70b、70c 的面)中,形成的合金层成为富钴的组成,会产生组成偏差。

[0095] 或者,像图 3 所示的例子那样,与图 2 所示的例子同样,构成各阳极 70a~70d,且为了形成镍和钴的比例按摩尔比为 2 : 1 的镍-钴合金镀层,在构成为将向阳极 70a、70d 中通入的电流设为 1333A、将向阳极 70b、70c 中通入的电流设为 666A 的结构的情况下,与所述图 2 所示的例子同样,在金属带 10 的一个面(接近阳极 70a、70d 的面)中,形成的合金层成为富镍的组成,在金属带 10 的另一个面(接近阳极 70b、70c 的面)中,形成的合金层成为富钴的组成,会产生组成偏差。此外,在该图 3 所示的例子中,有可能产生使接近阳极 70a、70d 的面的合金层的厚度和接近阳极 70b、70c 的面的合金层的厚度之比成为与电流密度相应的厚度即成为 2 : 1 的比率不良情况或者由于电流密度不同而导致有可能无法得到作为目标的特性的覆膜。

[0096] 并且,像图 4 所示的例子那样,将构成镀敷流水线的阳极 70b、70d 设为镍电极,由钴电极构成阳极 70a、70c,在与所述图 3 所示的例子同样形成镍和钴的比率按摩尔比为 2 : 1 的镍-钴合金镀层的情况下,与所述图 3 的情况不同,虽然能够使接近阳极 70a、70d 的面的合金层的厚度和接近阳极 70b、70c 的面的合金层的厚度之比为 1,但是产生组成偏差这样的问题依然无法解决,并且,即使在图 4 所示的例子这种情况下,由于电流密度不同,因此,也有可能无法得到作为目标的特性的覆膜。

[0097] 此外,在图 2~图 4 所示的例子中,由于需要针对各阳极 70a~70d 分别控制向各阳极 70a~70d 供给的电流,因此,与图 1 所示的例子不同,需要针对各阳极 70a~70d 分别使用整流器(即,在图 2~图 4 所示的例子中需要 4 个整流器。),与图 1 所示的例子相比较,存在制造成本升高这样的问题。

[0098] 对于这样的问题,例如像图 5 所示的例子那样,在图 4 所示的例子中,在将整流器的数量设为 2 个的情况下,例如例示阳极 70a、70d 进行说明,即使欲分别均等地通入各 1000A 的电流,在到达各阳极的电流线的电阻等的影响下,无法均等地通入各 1000A 的电流,因此,存在无法适当地控制得到的合金层的组成这样的不良情况。

[0099] 相对于此,采用本实施方式,通过变更用于形成合金镀层的金属颗粒的混合比例,能够细致地设定阳极的溶解比率,而且能够使自各阳极供给的金属离子的比率均匀,因此,能够有效地防止产生所述图 2 ~ 图 5 所示的不良情况。

[0100] 实施例

[0101] 以下,列举实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0102] 《实施例 1》

[0103] 首先,准备好具有下述所示的化学组成的钢带(厚度 0.2mm、宽度 200mm)。

[0104] C:0.039 重量%、Mn:0.02 重量%、Si:0.22 重量%、P:0.016 重量%、S:0.008 重量%、剩余部分:Fe 和不可避免的杂质

[0105] 然后,在将准备好的钢带电解脱脂之后进行水洗,在用硫酸酸洗之后进一步进行水洗,然后使用图 1 所示的镀敷流水线进行在钢带表面连续地形成镍-钴合金镀层的处理,在钢带上连续地形成有“镍:钴”的比率为 50 : 50(重量比),即合金镀层中的钴的重量比率 $z(\text{Co})$ 为 $z(\text{Co}) = 50$ 的镍-钴合金镀层。另外,在形成了镍-钴合金镀层之后,通过使形成后的镍-钴合金镀层溶解,对得到的溶解物进行 ICP 发光分光分析来测量“镍:钴”的比例。

[0106] 具体地讲,在搅拌 2L 的镀液 30 的同时,进行了在各阳极 70a ~ 70d 的电流密度: $10\text{A}/\text{dm}^2$ 、镀敷处理时间:8 个小时的条件下连续地形成镍-钴合金镀层的处理。

[0107] 另外,使用将球状的镍颗粒(比表面积: $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、直径:10.7mm)1469g 和硬币型的钴颗粒(比表面积: $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、与厚度方向垂直的面的直径:34.0mm)733g 混合,并将它们填充到阳极篮中而成的电极作为阳极 70a ~ 70d。即,使用设为镍颗粒($x(\text{Ni})$):钴颗粒($x(\text{Co})$) = 66.7 : 33.3(表面积比)的阳极。

[0108] 此外,在本实施例中,镀液 30 使用以下的镀液。

[0109] 浴组成:按照镍离子浓度:65.4g/L、钴离子浓度:12.6g/L 的方式含有硫酸镍、氯化镍、硫酸钴、氯化钴以及硼酸

[0110] pH:3.5 ~ 5.0

[0111] 浴温:60℃

[0112] 而且,在本实施例中,通过在 8 个小时的镀敷处理过程中每隔 1 个小时测量镀液中的镍离子浓度和钴离子浓度,评价镀液组成的稳定性。将 8 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的测量结果表示在图 6 的(A)中。

[0113] 《实施例 2》

[0114] 除了使用将球状的镍颗粒(比表面积: $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、直径:10.7mm)974g 和硬币型的钴颗粒(比表面积: $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、与厚度方向垂直的面的直径:34.0mm)985g 混合,并将它们填充到阳极篮中而成的电极(镍颗粒($x(\text{Ni})$):钴颗粒($x(\text{Co})$) = 49.7 : 50.3(表面积比))作为阳极 70a ~ 70d 之外,与实施例 1 同样对钢带进行电镀,连续地形成镍-钴合金镀层。将 8 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的测量结果表示在图 6 的

(B) 中。

[0115] 《实施例 3》

[0116] 除了使用将球状的镍颗粒（比表面积： $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、直径： 10.7mm ） 1684g 和硬币型的钴颗粒（比表面积： $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、与厚度方向垂直的面的直径： 34.0mm ） 558g 混合，并将它们填充到阳极篮中而成的电极（镍颗粒（ $x(\text{Ni})$ ）：钴颗粒（ $x(\text{Co})$ ）= $75.1 : 24.9$ （表面积比））作为阳极 70a ~ 70d 之外，与实施例 1 同样对钢带进行电镀，连续地形成镍—钴合金镀层。另外，在实施例 3 中，将镀敷处理时间从 8 时间变更为 6 时间。将 6 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的测量结果表示在图 6 的 (C) 中。

[0117] 《比较例 1》

[0118] 除了使用仅将球状的镍颗粒（比表面积： $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、直径： 10.7mm ） 2222g 填充到阳极篮中而成的电极作为阳极 70a ~ 70d 之外，与实施例 1 同样对钢带进行电镀，连续地形成镍—钴合金镀层。将 8 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的测量结果表示在图 7 的 (A) 中。

[0119] 《比较例 2》

[0120] 除了使用仅将硬币型的钴颗粒（比表面积： $0.6\text{cm}^2/\text{g}$ 、与厚度方向垂直的面的直径： 34.0mm ） 1738g 填充到阳极篮中而成的电极作为阳极 70a ~ 70d 之外，与实施例 1 同样对钢带进行电镀，连续地形成镍—钴合金镀层。将 8 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的测量结果表示在图 7 的 (B) 中。

[0121] 《评价》

[0122] 如图 6 的 (A) ~ 图 6 的 (C) 所示，在使用将镍颗粒和钴颗粒混合并填充到阳极篮中而成的电极作为阳极 70a ~ 70d 的实施例 1 ~ 3 中，能够适当地抑制 8 个小时（或者 6 个小时）的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的变动，由此，能够使形成在钢带上的镍—钴合金镀层的组成稳定。特别是在使用设为镍颗粒（ $x(\text{Ni})$ ）：钴颗粒（ $x(\text{Co})$ ）= $66.7 : 33.3$ （表面积比）的阳极的实施例 1 中，能够使 8 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度恒定，能够使形成在钢带上的镍—钴合金镀层的组成大致均匀。

[0123] 另一方面，如图 7 的 (A) ~ 图 7 的 (B) 所示，在仅使用镍颗粒作为阳极 70a ~ 70d 的比较例 1、仅使用钴颗粒作为阳极 70a ~ 70d 的比较例 2 中，8 个小时的镀敷处理过程中的镍离子浓度和钴离子浓度的变动变大，随之成为形成在钢带上的镍—钴合金镀层的组成也发生变动的结果。

[0124] 此外，图 8 中表示实施例 1 ~ 3 和比较例 1、2 的阳极 70a ~ 70d 中的钴比例（面积比）与根据离子得失计算的钴溶解比率（重量比）之间的关系。如图 8 所示，能够确认在阳极中的钴混合比率升高时（镍混合比率降低时）存在阳极 70a ~ 70d 的钴溶解比率也升高（镍溶解比率降低）的倾向，该倾向具有恒定的关系（ $y(\text{Co}) = -0.8x(\text{Co})^2/100 + 1.8x(\text{Co})$ ）。

[0125] 另外，表 1 中表示实施例 1 ~ 3、比较例 1、2 的阳极 70a ~ 70d 中的钴颗粒的全表面积比率 $x(\text{Co})$ 和钴颗粒的溶解比率 $y(\text{Co})$ 与镀液的稳定性的评价结果之间的关系。另外，在表 1 中，镀液的稳定性按照以下的基准进行评价。即，根据构成镀液的各金属离子浓度（ g/L ）的 6 个小时内的振幅（即，6 个小时内的最大值和最小值之差）按照以下的基准进行评价。能够评价为振幅越小，则镀液的稳定性越优异。

[0126] A:振幅为 5g/L 以内,而且自初始值的偏差为 $\pm 3.5\text{g/L}$ 以内。

[0127] B:振幅为 5g/L 以内,而且自初始值的偏差超过 $\pm 3.5\text{g/L}$

[0128] C:振幅为 8g/L 以内。

[0129] D:振幅超过 8g/L。

[0130] [表 1]

[0131]

	x(Co)	y(Co)	镀液的 稳定性
实施例1	33.3	51.4	A
实施例2	50.3	70.2	C
实施例3	24.9	39.9	B
比较例1	0	0	D
比较例2	100	100	D

[0132] 根据表 1 的结果也能够明确地确认,实施例 1 ~ 3、特别是实施例 1、3 的镀液的稳定性优异。

[0133] 附图标记说明

[0134] 10、金属带;20、镀槽;30、镀液;40、60、导电辊;50、沉没辊;70a、70b、70c、70d、阳极;80a、80b、整流器。

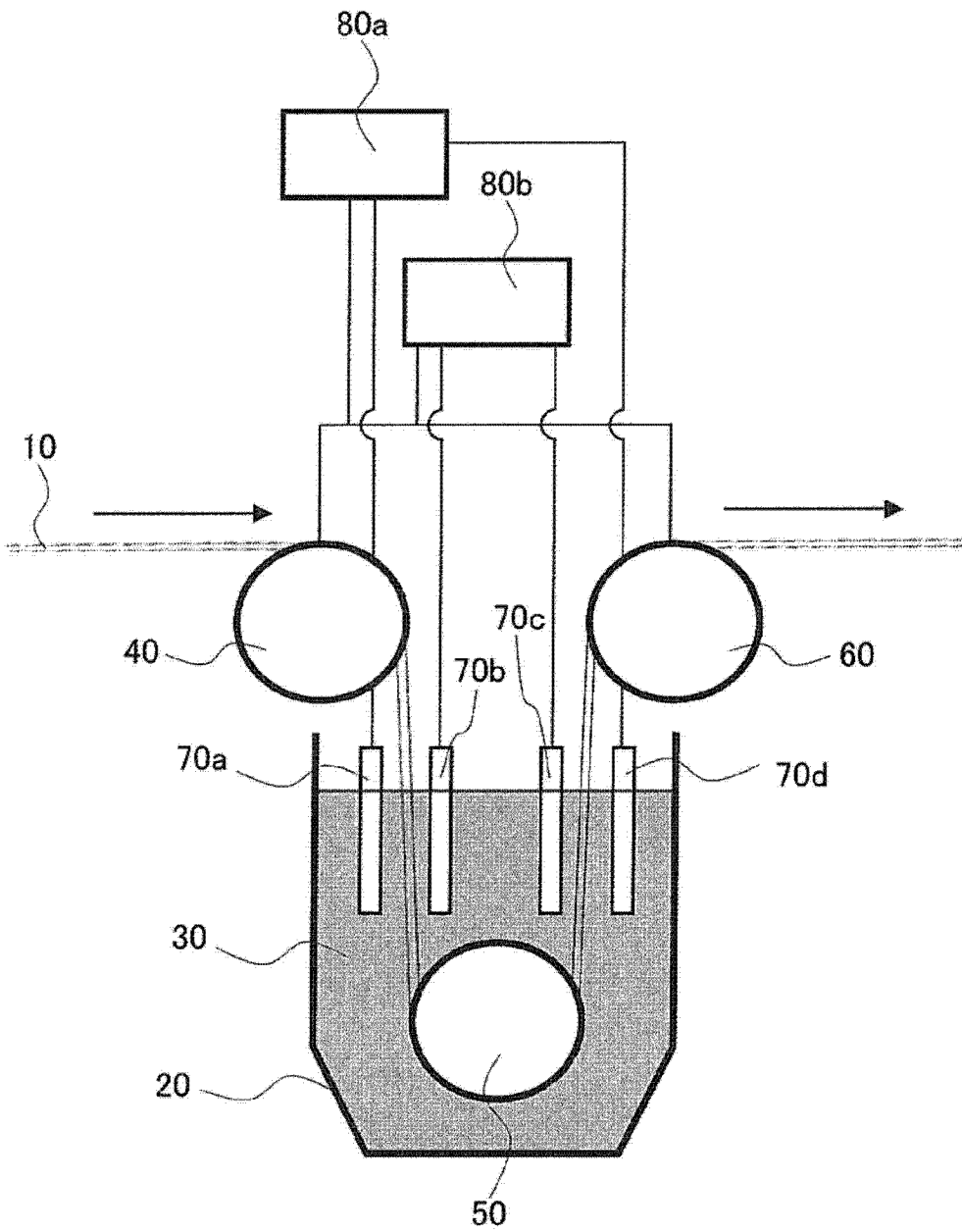


图 1

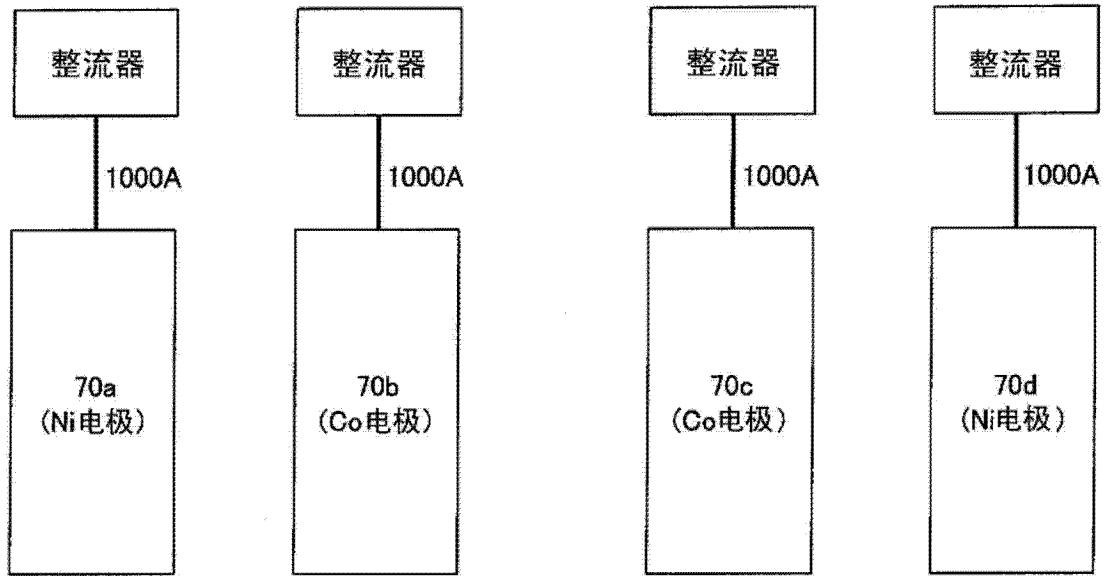


图 2

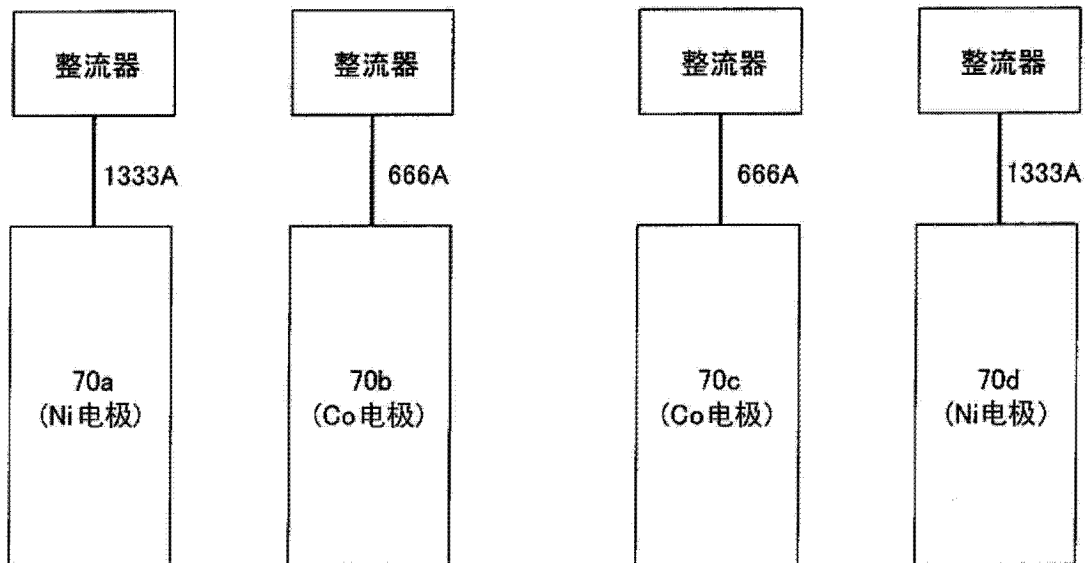


图 3

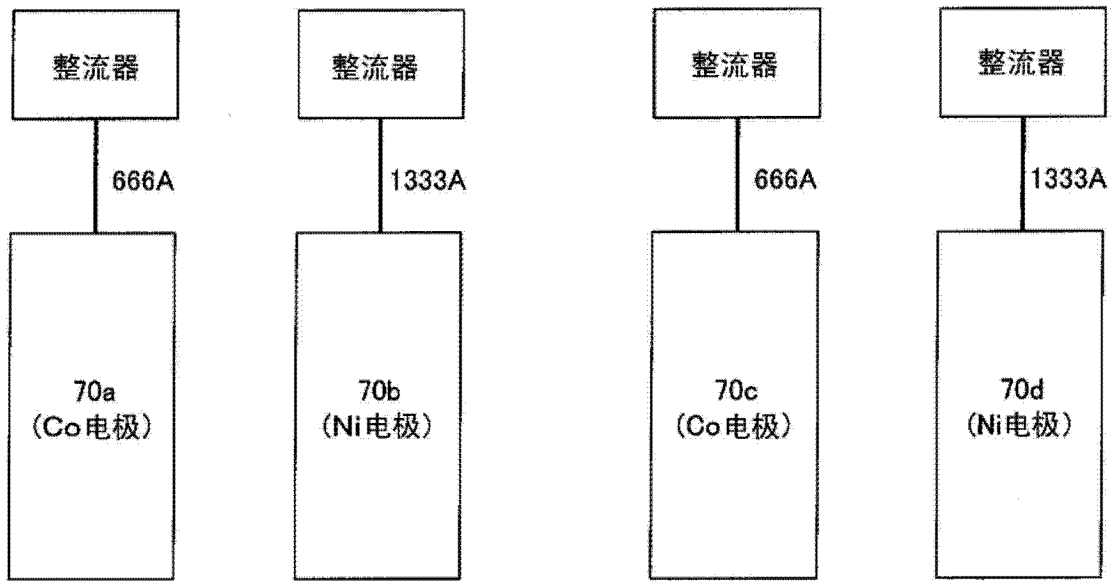


图 4

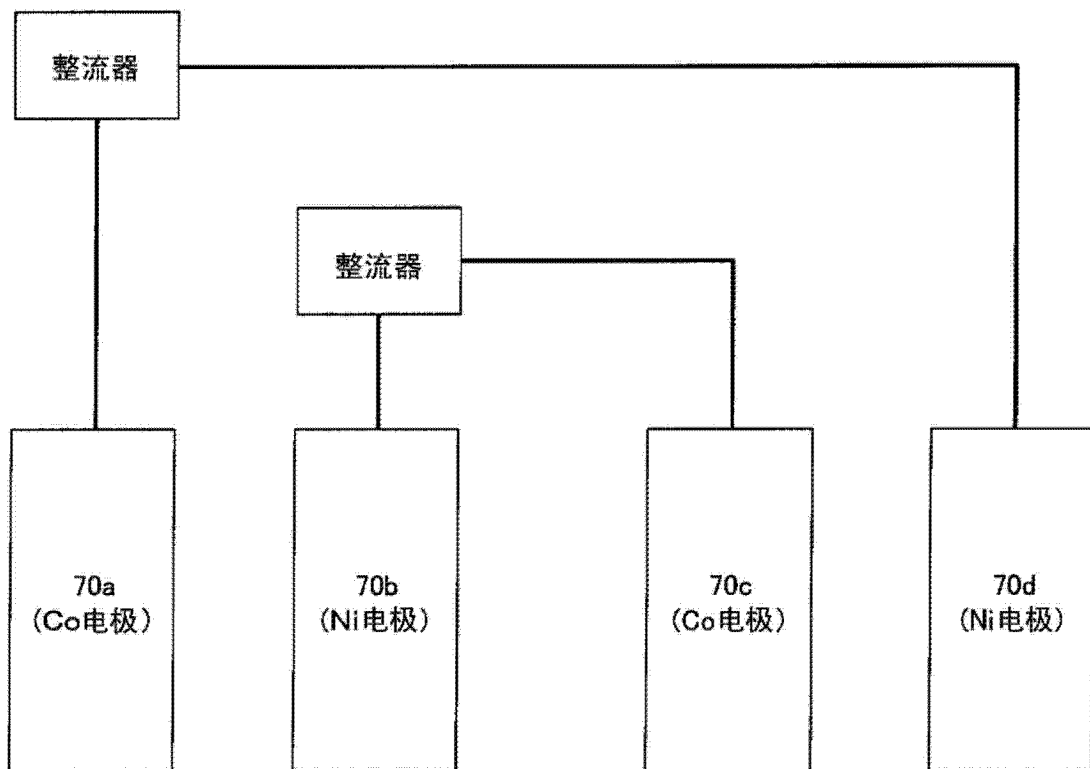
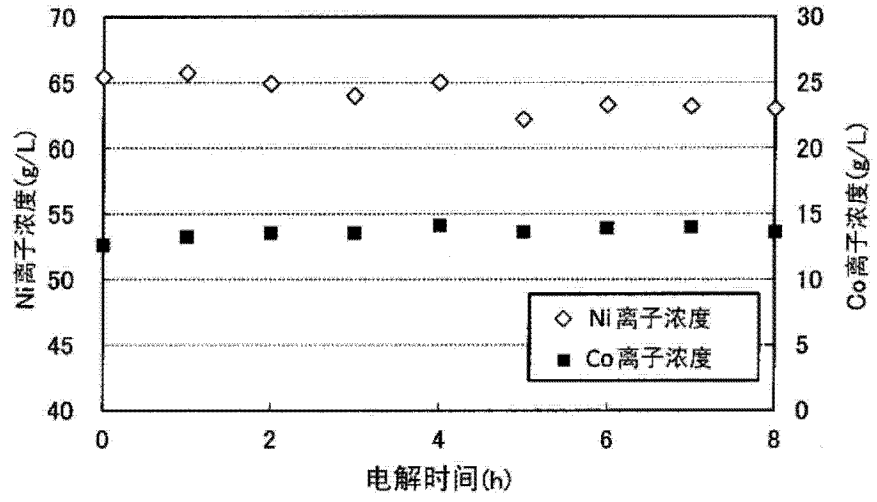
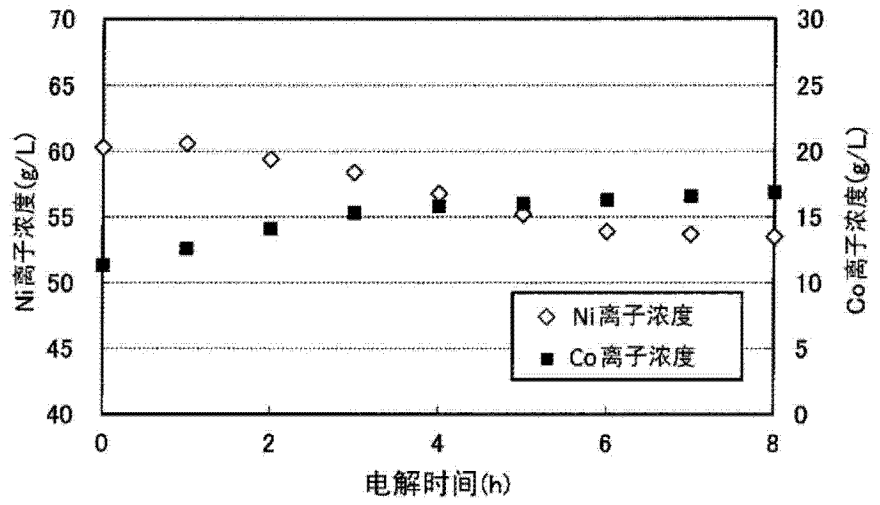


图 5

(A) 实施例1



(B) 实施例2



(C) 实施例3

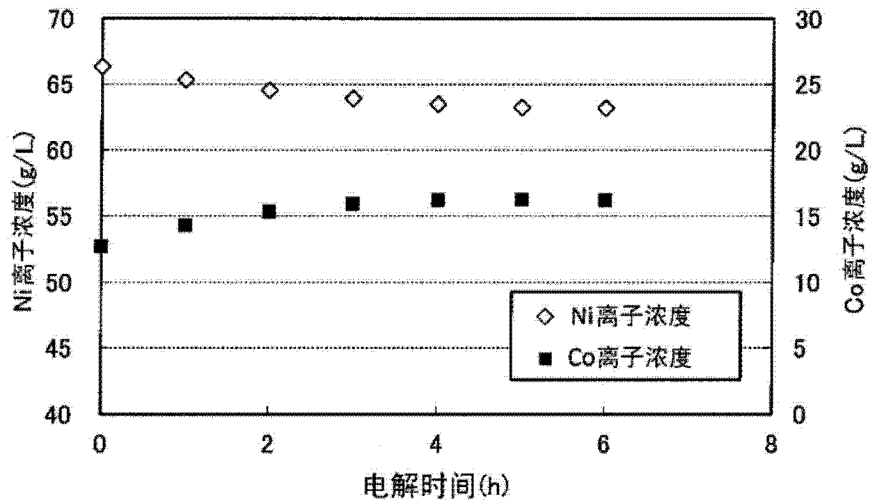
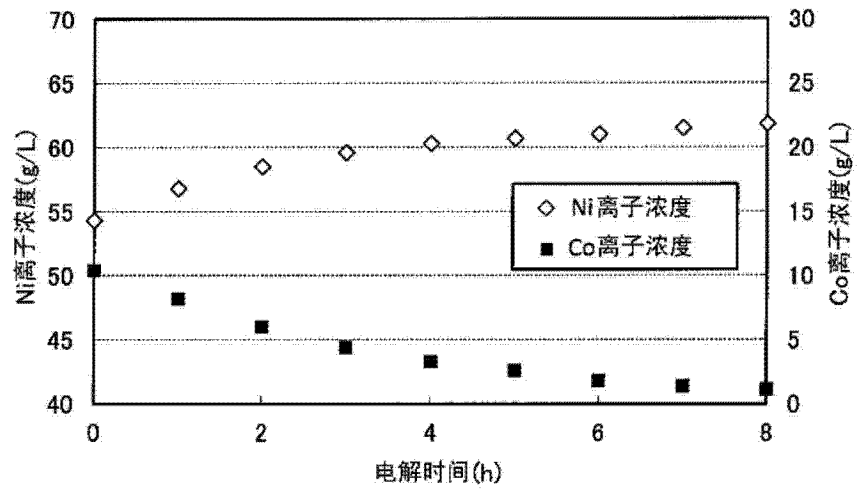


图 6

(A) 比较例1



(B) 比较例2

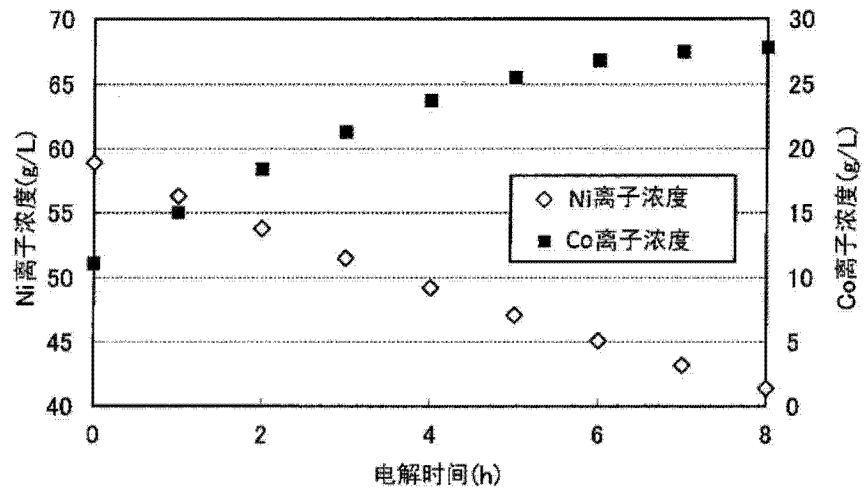


图 7

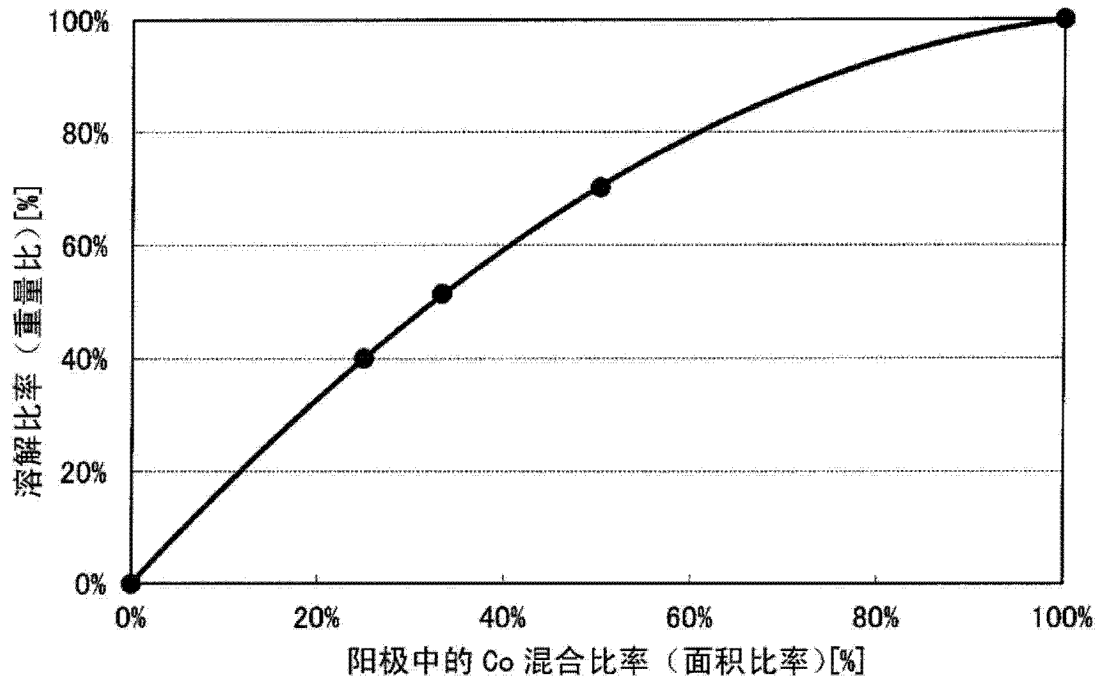


图 8