



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <i>C25D 3/56</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월25일 10-0711767 2007년04월19일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0084068 2005년09월09일 2005년09월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2007-0029362 2007년03월14일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 포스코
 경북 포항시 남구 괴동동 1번지

(72) 발명자 강재갑
 경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

 김영문
 경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

 김현태
 경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

(74) 대리인 유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌 KR1020030053585 A * US04597838 B *
 KR1020000037997 A
 * 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 정상익

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물, 이를 이용한 전기 도금강판의 제조방법 및 이에 따라 제조된 아연-니켈 합금 전기도금 강판

(57) 요약

본 발명은 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물, 이를 이용한 전기 도금 강판의 제조방법 및 이에 따라 제조된 아연-니켈 합금 전기 도금 강판에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 아연 이온, 니켈 이온, 염소이온, 및 첨가제를 포함하며, 상기 니켈 이온은 0.11 내지 0.15의 농도비($Ni^{2+} / (Zn^{2+} + Ni^{2+})$)로 포함된다. 또한 상기 첨가제는 사카린, 구연산염, 노산 및 술폰산염을 포함한다.

본 발명에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 균일한 전착층의 형성이 가능하고, 우수한 도금 밀착성을 나타내며, 부반응인 수소 발생을 최소화한다. 또한 상기 전기 도금 조성물로부터 형성된 전기 도금 강판은 우수한 표면외관 및 표면 조도를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1.

아연 이온;

니켈 이온;

염소 이온; 및

사카린, 구연산염, 뇨산 및 술폰산염을 포함하는 첨가제를 포함하며,

상기 니켈 이온은 0.11 내지 0.15의 농도비($Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$)로 포함되고,

상기 첨가제는 구연산염 1중량부에 대하여, 사카린 1.5 내지 4중량부; 뇨산 0.01 내지 0.1중량부; 및 술폰산염 0.5 내지 2중량부를 포함하는 것인 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 아연 및 니켈의 금속 이온($Zn^{2+} + Ni^{2+}$)을 70 내지 140g/L의 농도로 포함하는 것인 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 염소 이온을 220 내지 340g/L의 농도로 포함하는 것인 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화나트륨 및 염화암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 포함하는 염소 이온 농도 조절제에 의해 염소 이온 농도가 조절되는 것인 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중에 0.1 내지 4ml/L의 양으로 포함되는 것인 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 첨가제 1중량부에 대하여 1.5 내지 3의 중량부로 물을 더 포함하는 것인 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제5항 및 제7항중 어느 한 항에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물을 pH 3.5 내지 5, 온도 50 내지 70℃, 전류밀도 40 내지 200A/dm² 및 강판에 대한 도금 조성물의 상대유속 0.5 내지 2.5m/sec의 조건하에서 소지 강판에 도금하는 아연-니켈 합금 전기 도금 강판의 제조방법.

청구항 9.

제8항에 따른 제조방법으로 제조된 아연-니켈 합금 전기 도금 강판.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[기술분야]

본 발명은 균일한 전착(電着)층의 형성이 가능하고, 우수한 도금 밀착성을 나타내며, 부반응인 수소 발생을 최소화할 수 있는 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물, 이를 이용한 전기 도금 강판의 제조방법 및 이에 따라 제조된 아연-니켈 합금 전기 도금 강판에 관한 것이다.

[종래기술]

일반적으로, 철 위에 금속 도금층을 형성하는 기술은 방청, 장식 등을 위해서 많이 사용된다. 특히 강판의 내식성을 확보에 우수한 아연 전기 도금이 개발된 이후, 가전, 자동차, 건설 등등의 분야에 아연 전기 도금법이 널리 사용되었다. 그러나 아연 전기 도금은 가혹한 분위기하에서 실시되기 때문에 내식성을 확보하기 위해서는 아연 도금층의 두께를 증가시켜야만 한다. 이로 인하여 비용의 증가, 밀착성 저하 및 가공성 저하 등 여러 가지 문제점이 있었다.

이와 같은 아연 전기 도금의 문제점을 해결하기 위해, 아연-니켈 합금 전기 도금이 개발되었다. 아연-니켈 합금 전기 도금은 욱의 성분에 따라서 분류되는데, 그 중 산성 욱을 기본으로 한 도금 제품 생산 방식이 일반적으로 널리 사용되고 있다. 산성욕에는 또한 황화물욕이 기본이 되는 것과 염화물욕이 기본이 되는 것 등이 있다.

염화물욕은 황화물욕에 비하여 전기 전도도가 우수하여 고 전류 밀도 도금이 가능하며, 주로 가용성(용해성) 양극을 사용하기 때문에 불용성 양극을 사용하는 황화물욕에 비하여 용액의 제어가 편리하고 비용이 적게 든다. 이와 같은 가용성 양극은 주로 아연과 니켈을 사용하며, 일반적으로 아연이 약 85% 이상을 차지한다. 따라서 아연 양극의 균일한 용해성, 즉 슬러지(Sludge)나 이물질이 양극에 남아있지 않아야 양호한 도금 제품을 생산할 수 있다.

그러나 아연과 니켈은 염화물 도금욕에서 전위 차가 크기 때문에, 아연 양극에 니켈의 무 전해 치환에 의한 아연 수산화물 계통의 슬러지가 발생하기 쉽다. 생성된 슬러지는 양극의 표면에 붙어서 연속작업에 의한 아연 용해시 불균일하게 용해되어 도금액의 농도를 급격하게 변화시키고, 또한 통전을 방해하여 도금 전압을 상승시킬 뿐만 아니라 불균일한 전착을 발생시켜 도금층의 밀착성 저하 및 도금 제품의 표면 품질(표면 외관 및 표면 조도) 저하를 초래한다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로서, 도금액의 산도(pH)를 저하시켜 슬러지 발생을 억제하는 방법이 있다. 그러나 상기 방법의 경우 아연-니켈 도금시 pH가 1.5 이하가 되면 수소가 발생하기 때문에 도금재가 경화되는 문제점이 있다.

또한 영국특허 제189258호에는 아세틸렌알코올, 방향족 술폰산 등의 첨가제를 사용함으로써 도금층의 Ni 함량을 증가시키고, 전류 효율을 증대시키며 도금 균일성을 개선할 수 있는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 염화물욕에서 4시간 이상 장시간 도금시 슬러지 발생에 의한 조업 결함의 문제는 개선시키지 못하였다.

일본특허 소 59-211589호에는 염화아연 및 염화니켈을 주성분으로 하는 염화물욕 및 황산염을 혼합한 도금액에 염화 암모늄을 일부 첨가하고 도금 조건을 변경함으로써 석출물에 부수적으로 수반되는 황갈색이나 청자색 산화물의 혼입 석출을 유효하게 억제하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 방법은 조업 초기에만 슬러지의 발생이 억제될 뿐 시간이 지나면 슬러지가 발생된다.

또한 일본특허 평 2-57695호에는 $RS(R'O)_nH$ 또는 $S-((R'O)_nH)_2$ (여기서, R는 탄소수 1 내지 24의 알킬렌기이다)를 첨가하여 광택 및 연성을 개선하는 방법이 개시되어 있으나, 슬러지 발생은 억제되지 않으며 또한 장시간 도금시 pH의 변화가 심하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 문제를 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 양극의 반응성 및 전착(電着) 반응이 양호하여 균일한 전착층의 형성이 가능하고, 우수한 도금 밀착성을 나타내며, 부반응인 수소 발생을 최소화할 수 있는 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물, 이를 이용한 전기 도금 강판의 제조방법, 및 이에 따라 제조된 아연-니켈 합금 전기 도금 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 예시적인 제1실시예에는 아연 이온, 니켈 이온, 염소 이온, 및 첨가제를 포함하며, 상기 니켈 이온은 0.11 내지 0.15의 농도비($Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$)로 포함되는 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물을 제공한다.

이때 상기 첨가제는 사카린, 구연산염, 뇨산 및 술폰산염을 포함하며, 보다 바람직하게는 구연산염 1중량부에 대하여, 사카린 1.5 내지 4중량부, 뇨산 0.01 내지 0.1중량부 및 술폰산염 0.5 내지 2중량부를 포함한다.

또한, 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 염화칼륨, 염화칼슘 및 염화나트륨 및 염화암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 포함하는 염소 이온 농도 조절제에 의해 도금 조성물중의 염소 이온의 농도가 조절되는 것이 바람직하다.

본 발명의 예시적인 제2실시예는 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물을 pH 3.5 내지 5, 온도 50 내지 70℃, 전류밀도 40 내지 200A/dm² 및 강판에 대한 도금 조성물의 상대유속 0.5 내지 2.5m/sec의 조건하에서 소지강판에 도금하는 아연-니켈 합금 전기 도금 강판의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 예시적인 제3실시예는 또한 상기 제조방법으로 제조된 아연-니켈 합금 전기 도금 강판을 제공한다.

이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 특정하게 조합된 첨가제를 포함하는 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물을 사용함으로써, 양극의 반응성 및 전착(電着) 반응이 양호하여 균일한 전착층의 형성이 가능하고, 우수한 도금 밀착성을 나타내며, 부반응인 수소 발생을 최소화할 수 있었다.

상세하게는, 본 발명의 예시적인 제1실시예에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은

아연 이온;

니켈 이온;

염소 이온; 및

사카린, 구연산염, 뇨산 및 술폰산염을 포함하는 첨가제를 포함하며,

상기 니켈 이온은 0.11 내지 0.15의 농도비($Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$)로 포함된다.

보다 바람직하게는, 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중 니켈 이온의 농도비($Ni^{2+}/(Zn^{2+} + Ni^{2+})$)는 0.12 내지 0.14이다. 도금층중 Ni 함량이 10%이상이면 우수한 내식성을 나타내게 되는데, 아연-니켈 전기 도금 조성물중의 니켈 이온의 농도비가 0.11 미만이면 도금층 중의 니켈 함량이 낮게 되어 내식성이 저하되며, 0.15를 초과하면 도금층중 Ni 함량이 14% 이상으로 높아져 경도 증가에 따른 성형 가공성 열화 및 가공시 박리가 일어날 우려가 있어 바람직하지 않다.

또한 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중 아연 및 니켈의 금속이온($Zn^{2+} + Ni^{2+}$)은 70 내지 140g/L의 농도로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 내지 110g/L이다. 총 금속 이온의 농도가 70g/L 미만이면 전류 효율이 저하되고, 금속이온 부족으로 고전류 조업시 수소 발생에 의하여 표면이 검게 될 우려가 있으며, 140g/L를 초과하면 도금층의 밀착성이 나쁘고 전착 비용이 높아져 바람직하지 않다.

이에 따라, 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중에서의 니켈 이온의 농도는 7.7 내지 21.9g/L인 것이 바람직하다. 니켈 이온의 농도가 7.7g/L 미만이면 도금층에 총 금속 이온의 부족으로 검게 그을리는 자국(burning)이 발생할 우려가 있고, 21.9g/L를 초과하면 분말형태로 도금되어 밀착성이 떨어진다.

상기 아연 이온의 농도는 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중 49 내지 133g/L인 것이 바람직하다. 아연 이온의 농도가 49g/L 미만이면 도금층의 내식성이 감소될 우려가 있고, 133g/L를 초과할 경우 가공성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

또한 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중 염소 이온의 농도는 220 내지 340g/L인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 240 내지 300g/L이다. 염소 이온의 농도가 220g/L 미만이면 전도도가 불량하여 도금층의 밀착성이 불량하고 표면이 검게 타는 결점이 나타나며, 양극의 표면 용해성도 불량하다. 또한 염소이온의 농도가 340g/L를 초과하면 염화물의 용해도가 불량하여 석출에 의하여 표면 흠이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중에 포함되는 아연 이온은 아연을 함유하는 염, 예를 들어 염화아연으로부터 이온화된 것이고, 니켈 이온은 니켈을 포함하는 염, 예를 들어 염화니켈로부터 이온화된 것이다. 또한 염소 이온은 염소를 함유하는 염, 예를 들어 염화암모늄으로부터 이온화된 것이다.

따라서 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중에 포함되는 아연 이온, 니켈 이온 및 염소 이온의 농도는 이들을 포함하는 염이 함량에 따라 조절될 수 있다.

일례로 염소 이온의 경우, 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 염화암모늄을 20 내지 60g/L의 양으로 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 40g/L로 포함한다. 염화암모늄의 양이 20g/L 미만이면 양극의 균일 용해가 저하되고, 60g/L를 초과하면 도금층이 암갈색으로 변화될 우려가 있어 바람직하지 않다.

또한, 상기 염소 이온의 경우, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화나트륨 및 염화암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 포함하는 염소 이온 농도 조절제를 사용하여 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중의 염소 이온의 농도를 추가적으로 조절할 수 있다.

상기 첨가제는 사카린, 구연산염, 뇨산 및 술폰산염을 포함하며, 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물중에 0.1 내지 4ml/L, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3.5ml/L의 양으로 첨가된다. 첨가제의 양이 0.1ml/L 미만이면 도금 조성물의 슬러지가 억제되지 않아 균일 전착성이 확보되지 않으며, 표면외관의 백색도가 감소하여 바람직하지 않고, 4ml/L를 초과할 경우 농도의 과다에 의하여 금속이온의 소지 금속의 흡착 방해로 밀착성이 불량하게 되어 바람직하지 않다.

상기 구연산염으로는 구연산 나트륨 등을 사용할 수 있다.

상기 사카린은 구연산염 1중량부에 대하여 1.5 내지 4의 중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 3의 중량비이다. 구연산염에 대한 사카린의 중량비가 1.5 미만이면 도금층의 표면 불균일로 광택이 나지 않으며, 4를 초과하면 이온 흡착 방해가 심하여 도금층 밀착성이 불량해진다.

상기 뇨산은 구연산염 1중량부에 대하여 0.01 내지 0.1 중량부로 포함되는 것은 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.05의 중량비이다. 구연산 나트륨에 대한 뇨산의 중량비가 0.01 미만에서는 도금층 백색도 향상이 없으며, 0.1을 초과할 경우 표면에 흑색 무늬가 발생한다.

상기 술폰산염은 구연산염 1중량부에 대하여 0.5 내지 2중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 1.5의 중량비로 포함된다. 구연산염에 대한 술폰산염의 중량비가 0.5 미만이면 도금 조직 형상 제어가 되지 않아 백색도 향상이 없으며, 2를 초과하면 이온 흡착 방해로 밀착성이 감소된다. 이와 같은 술폰산염으로는 술폰산나트륨 등을 들 수 있다.

상기 첨가제는 물에 용해된 용액 상태로 사용되는데, 이때 물은 상기 첨가제 1중량부에 대하여 1.5 내지 3 중량부, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2 중량부로 혼합된다. 중량비가 1.5 미만이면 수소 발생 억제 효과가 적어서 도금효율이 저하된다. 3을 초과하면 첨가제간의 상호 반응이 어려워 도금층의 표면 백색도 및 광택도 및 밀착성이 저하된다.

본 발명의 예시적인 제1실시예에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 사카린, 구연산염, 뇨산 및 술폰산염을 포함하는 첨가제를 포함함으로써, 양극의 반응성 및 전착(電着) 반응이 양호하여 균일한 전착층을 형성할 수 있으며, 또한 우수한 도금 밀착성을 나타내며, 부반응인 수소 발생을 최소화할 수 있다.

본 발명의 예시적인 제2실시예에 따르면, 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물을 이용한 아연-니켈 합금 전기 도금 강판의 제조방법을 제공한다.

보다 상세하게는, 본 발명의 예시적인 제2실시예에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 강판의 제조방법은 상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물을 pH 3.5 내지 5.0, 온도 50 내지 70℃, 전류밀도 40 내지 200A/dm² 및 강판에 대한 도금 조성물의 상대유속 0.5 내지 2.5m/sec의 조건하에서 소지강판에 도금하는 단계를 포함한다.

상기 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 앞서 설명한 바와 동일하다.

도금시 pH는 3.5 내지 5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5 내지 4.5이다. pH가 3.5미만이면 음극에 수소 발생 등으로 도금 효율이 저하되고 도금층의 표면에 흑색 빛살 무늬가 발생되며, 5.0를 초과하면 수산화물 등의 생성 및 도금 용액의 오염이 심하게 발생된다.

또한 온도는 50 내지 70℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 60℃이다. 온도가 50℃ 미만이면 각종 염의 용해도가 낮아지고 도금층에 합금 금속인 니켈의 함량이 저하되며, 70℃를 초과할 경우 도금 조성물의 증발로 인하여 증기 발생이 심하며 설비 부식이 심하게 일어난다.

또한 전류밀도는 40 내지 200A/dm² 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 내지 120A/dm² 이다. 전류밀도가 40A/dm² 미만이면 도금층의 광택도가 저하되고, 도금층에 니켈이 과다 석출되는 결점이 나타난다. 그러나 전류 밀도가 증가하면 도금 속도가 빨라져서 생산성이 향상되지만, 200A/dm²를 초과하면 도금층에 버닝 현상이 나타나고 강판과 통전체와의 접촉성에도 문제가 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

아연-니켈 합금의 피도금체인 강판에 대한 도금 조성물의 상대유속은 0.5 내지 2.5m/sec인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 2m/sec이다. 상대유속이 0.5m/sec 미만인 경우 도금 결정의 조대화 및 도금층의 버닝(burning) 발생 등으로 도금성이 열화될 우려가 있고, 2.5m/sec를 초과하면 실용 범위를 넘어서기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 예시적인 제3실시에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 아연-니켈 합금 전기 도금 강판을 제공한다.

본 발명의 예시적인 제3실시에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 강판은 백색도, 광택도, 밀착성 및 표면조도가 우수하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1 내지 11

소지 금속으로 냉연강판에 도금 조성물중 아연 이온과 니켈 이온의 농도 합=100g/L, 도금 조성물중의 Ni이온의 농도비 [Ni/(Ni+ Zn)] = 0.12(아연 이온 88g/L, 니켈이온 12g/L, 염소 이온 270g/L)에 하기 표 1과 같이 구성되는 첨가제가 각각 표 1에 기재된 양으로 첨가된 도금 조성물을 온도 60℃, pH 4.5, 강판에 대한 도금 조성물의 상대유속 1.5m/sec, 전류 밀도 80A/dm² 도금조건으로 하여 도금량을 30g/m²으로 적용하여 비교예 및 실시예의 시편을 제조하였다.

각 시편의 물성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

도금층의 백색도는 색차계(Color and Color Difference Meter)로 측정하여 68 이상을 양호, 68 미만을 불량으로 평가하였다.

광택도는 Erichsen의 광도기(Glossmeter)로 측정하여 70 이상을 양호, 70 미만을 불량으로 평가하였다.

도금층의 밀착성은 시편을 120°로 구부려서 압축되는 부위에 테이프를 밀착시킨 후 테이프에 도금층이 묻어나지 않는 경우를 양호, 묻어나는 경우를 불량으로 평가하였다.

또한 도금층의 표면조도는 도금후 강판의 조도와 도금전 강판의 조도차가 Rmax 기준으로 0.5μm 이하이면 양호, 0.5μm를 초과할 경우 불량으로 평가하였다.

[표 1]

구분	첨가제 조성 (중량비)				첨가제 첨가 량 (ml/L)	도금 품질			
	구연산 나트륨 : 사카린	구연산나트 륨 : 술폰산 나트륨	구연산 나트륨 : 뇨산	물: 첨가제 총 합		도금층 백색도	도금층 광택 도	밀착성	표면조도

실시예	1	1:1.5	1:1	1:0.2	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	2	1:4.0	1:1	1:0.2	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	3	1:2	1:0.5	1:0.02	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	4	1:2	1:2	1:0.02	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	5	1:2	1:1	1:0.01	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	6	1:2	1:1	1:0.1	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	7	1:2	1:1	1:0.02	1:1.5	0.5	양호	양호	양호	양호
	8	1:2	1:1	1:0.02	1:3	0.5	양호	양호	양호	양호
	9	1:2	1:1	1:0.02	1:2	0.1	양호	양호	양호	양호
	10	1:2	1:1	1:0.02	1:2	0.5	양호	양호	양호	양호
	11	1:2	1:1	1:0.02	1:2	4.0	양호	양호	양호	양호

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 첨가제 성분들의 함량비 범위내에서 첨가제를 포함하는 실시예 1 내지 11의 니켈-아연 합금 전기 도금 조성물로부터 도금된 강판에서의 도금 품질은 모두 우수함을 확인할 수 있었다.

실시예 12~19 및 비교예 1~8

소지 금속으로 냉연강판에 하기 표2와 같이 구성되는 도금 조성물을 온도 60℃, pH 3.5, 강판에 대한 도금 조성물의 상대 유속 1.5m/sec, 전류 밀도 80A/dm² 도금조건으로 하여 도금량을 30g/m²으로 적용하여 비교예 및 실시예의 시편을 제조하였다. 이때 도금 조성물중에 첨가되는 첨가제로는 상기 실시예 1에서의 첨가제를 0.5ml/L 사용하였다.

각 시편의 물성을 앞서와 동일한 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구분	도금 조성물의 조성				도금 품질				
	(Zn ²⁺ +Ni ²⁺)의 농도 (g/L)	Ni ²⁺ / (Zn ²⁺ +Ni ²⁺)의 농도비	NH ₄ Cl (g/L)	Cl ⁻ 의 농도 (g/L)	백색도	광택도	밀착성	조도	
실시예	12	70	0.13	30	270	양호	양호	양호	양호
	13	140	0.13	30	270	양호	양호	양호	양호
	14	90	0.11	30	270	양호	양호	양호	양호
	15	90	0.15	30	270	양호	양호	양호	양호
	16	90	0.13	20	270	양호	양호	양호	양호
	17	90	0.13	60	270	양호	양호	양호	양호
	18	90	0.13	30	220	양호	양호	양호	양호
	19	90	0.13	30	340	양호	양호	양호	양호
비교예	1	65	0.13	30	270	불량	불량	불량	불량
	2	145	0.13	30	270	불량	불량	불량	불량
	3	90	0.105	30	270	불량	불량	불량	불량
	4	90	0.155	30	270	불량	불량	불량	불량
	5	90	0.13	19	270	불량	불량	불량	불량
	6	90	0.13	61	270	불량	불량	불량	불량
	7	90	13	30	210	불량	불량	불량	불량
	8	90	13	30	350	불량	불량	불량	불량

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 도금 조성물의 함량 범위내에 포함되는 실시예 12 내지 19에서 형성된 도금층은 모두 양호한 표면 품질과 밀착성, 조도 등을 나타내었으나, 본 발명의 도금 조성물의 함량범위를 벗어난 비교예 1 내지 8의 경우 표면 품질, 밀착성 및 조도가 모두 불량하였다.

발명의 효과

본 발명에 따른 아연-니켈 합금 전기 도금 조성물은 균일한 전착층의 형성이 가능하고, 우수한 도금 밀착성을 나타내며, 부반응인 수소 발생을 최소화한다. 또한 상기 전기 도금 조성물로부터 형성된 전기 도금 강판은 우수한 표면외관 및 표면 조도를 갖는다.