

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C23C 18/31

(45) 공고일자 2001년01월15일

(11) 등록번호 10-0276701

(24) 등록일자 2000년10월02일

(21) 출원번호 10-1995-0026988

(65) 공개번호 특 1996-0007820

(22) 출원일자 1995년08월28일

(43) 공개일자 1996년03월22일

(30) 우선권주장 206852/1994 1994년08월31일 일본(JP)

135319/1995 1995년06월01일 일본(JP)

(73) 특허권자 가와사키 세이티즈 가부시키가이샤 에모토 간지

일본 효고켄 고베시 주오쿠 기타촌마치도리 1초메 1반 28고

(72) 발명자 나카코지 히사타다

일본국 치바켄 치바시 츄오쿠 가와사키쵸 1 반찌  
하세가와 가즈히로

일본국 치바켄 치바시 츄오쿠 가와사키쵸 1 반찌  
모치즈키 가즈오

일본국 치바켄 치바시 츄오쿠 가와사키쵸 1 반찌  
기무라 도쿠미즈

일본국 치바켄 치바시 츄오쿠 가와사키쵸 1 반찌  
오오츠카 가즈히로

일본국 치바켄 치바시 츄오쿠 가와사키쵸 1 반찌  
시라이 히데노리

일본국 치바켄 치바시 츄오쿠 가와사키쵸 1 반찌  
김석중, 최규팔

(74) 대리인

**심사관 : 김수성**

**(54) 전기아연-니켈 합금 도금액 및 그 합금 도금액을 이용한 강판의 제조방법**

**요약**

전기아연-니켈 합금 도금 표면에 침상 더러움을 발생시키지 않는 및/또는 강판 옛지부에서의 그을음을 발생시키지 않는 전기아연-니켈 합금 도금액을 제공하는 것이며, 염화아연, 염화니켈 및 염화칼륨을 주체로 하는 도금액에 비이온성 계면활성제, 고립전자대를 갖는 화합물 및 탄소간이중결합을 갖는 유기화합물을 첨가한 전기아연-니켈 합금 도금액 및 그 합금 도금액을 이용한 강판의 제조방법이다.

**영세서**

**[발명의 명칭]**

전기아연-니켈 합금 도금액 및 그 합금 도금액을 이용한 강판의 제조방법

**[발명의 상세한 설명]**

본 발명은 자동차, 가전제품, 건재 등에 사용되는 내식성이 뛰어난 전기아연-니켈 합금 도금액 및 그 합금 도금액을 이용한 강판의 제조방법에 관한 것이며, 전기아연-니켈 합금 도금시에 발생하는 표면결함, 특히 도금면의 침상 더러움이나 강판 옛지부의 그을음을 억제하기 위한 전기아연-니켈 합금 도금액에 관한 것이다.

전기아연-니켈 합금 도금 강판은 니켈 함유율 10~16%이고 도금층이 ȝ 단상으로 되며, 고내식성을 나타낸다. 강판에 공업적으로 전기아연-니켈 합금 도금을 행하는 방법으로서, 황산아연과 황산니켈을 주체로 하는 황산욕을 이용하는 방법과, 염화아연과 염화니켈을 주체로 하는 염화물욕을 이용하는 방법이 있다. 황산욕에서는 도금층으로 니켈이 들어가기 어렵기 때문에 합금 도금층중의 니켈원자% 보다 도금액중의 니켈원자% 쪽이 많고, 도금액에 고가인 황산니켈을 다량으로 사용하지 않으면 안된다. 이에 대하여 염화물욕에서는 합금 도금층중의 니켈원자% 와 도금액중의 니켈원자% 가 거의 같고, 조업관리가 용이하다고 하는 잇점이 있다.

염화물욕에서 강판에 연속적으로 전기아연-니켈 합금 도금을 할 경우, 도금액 흐름이 미세한 불균일에 의해 도금면상에 폭이 약 1mm이고 길이가 1~20mm 정도의 백색 「침상더러움」이라고 칭하는 모양이 발생하는 일이 있다. 이 침상 더러움은 내식성능에는 아무런 영향이 없으나, 외관상의 상품가치를 저하시킨다.

침상 더러움부를 관찰하면 도금 결정이 거칠고 큰 입상결정으로 되어 있다. 그 발생원인은 도금액류가 흐트러짐으로 해서 도금 금속 이온의 공급이 부족했기 때문에 거칠고 큰 결정이 된 것이고, 이로 인해 그 부분이 하얗게 보이는 것으로 생각된다.

한편, 염화물욕을 이용한 연속 전기 도금법에 의해 강판에 전기아연-니켈 합금 도금을 할 경우, 황산용에 비하여 도금액의 전기 전도도가 높으므로 강판 엣지부로 도금전류가 집중되기 쉽다. 전류가 과도하게 집중되면 이온의 확산보급이 따라잡지 못해 이온이 부족하기 때문에 밀착성이 나쁜 입도의 거친 도금이 되어 흑색으로 보인다. 이와 같은 흑색의 도금상태는 통상 「그을음(Burning)」이라고 불리고 있다.

염화물욕을 이용한 전기아연-니켈 합금 도금에서는 강판단면에의 전류 집중에 의한 그을음이 발생하기 쉽고, 이 그을음이 발생하면 그 부분은 상품가치가 없으므로 그을음 부분을 잘라(엣지 트리밍)버리지 않으면 안된다.

한편, 지금까지도 염화물욕을 이용한 전기아연-니켈 도금방법에 있어서, 표면외관이 뛰어난 도금 강판을 얻는 방법이 검토되고 있다. 예를들면, 일본국 특개소 57-164999 호에 개시되어 있는 액류속 20m/분 이상으로 도금하는 방법이나, 일본국 특개소 58-55585 호에 개시되어 있는 염화알루미늄, 염화알류미늄암모늄, 염화암모늄, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화바륨, 염화나트륨, 염화마그네슘중 1종류 또는 2종류 이상을 혼가하는 방법이 있다. 그러나, 이들은 어느것이나 도금조건과 석출 합금 조성을 검토하여 도금조성을 안정시키는 것으로서, 침상 더러움이나 그을음 등의 표면결함을 해결하는데는 이르지 못하고 있다.

또한 일본국 특개서 58-210189 호에는,  $\beta$ -아미노프로파이온산 유도체 또는 그 중합체 등의 유기광택제를 사용하는 방법이 개시되고 있지만, 이와 같은 소위 광택제로는 도금면의 광택을 향상시킬 뿐으로 「침상 더러움」이나 「그을음」 등의 표면결함을 해결할 수 없다. 즉, 소위 광택제는 도금 전체의 요철(凹凸)을 매끄럽게 하는 레밸링 효과나 도금면의 반사율을 향상시켜 광택을 내는 브라이트닝 효과를 얻기 위한 것으로, 본원 발명이 해결하고자 하는 「침상 더러움」이나 엣지의 「그을음」과 같은 국소적 불균일의 억제를 얻은 것은 아니다. 그리고, 지금까지 염화물욕으로 부터의 전기아연-니켈 합금 도금에 있어서의 「침상 더러움」, 「그을음」의 문제를 해결하는 도금액은 알려져 있지 않다.

이른바 광택제에 있어서도 계면활성제나 유기화합물을 그 주체로서 사용하는 일이 있으나, 도금에 대한 이들 성분의 작용은 도금 금속이나 도금액의 종류에 따라 크게 다르다. 따라서, 특정한 도금 금속을 얻기 위한 특정한 도금액에 있어서 목적으로 하는 효과를 얻을 수 있는 성분의 종류, 그 조합, 그 농도 범위를 발견하는 일이 중요하고, 이들 성분, 조합, 농도 범위의 결정은 신규한 기술적 소산이다.

본 발명의 목적은 침상 더러움 및/또는 그을음이 발생하기 어려운 전기아연-니켈 합금 도금용의 염화물 도금액을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 이들의 염화물 도금액을 사용하여 침상 더러움이나 그을음 등의 표면결함을 억제하는 전기아연-니켈 합금 도금 강판의 제조방법도 제공한다.

구체적으로는 본 발명은, 염화아연, 염화니켈 및 염화칼륨을 주체로 하는 도금액에 비이온성 계면활성제로서 분자량 400-800의 폴리에틸렌글리콜을 0.01-1.0g/ℓ 함유시키고, 또한 고립전자대를 갖는 화합물로서 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아이드, 티오글리콜산 및 티오황산나트륨으로 구성되는 그룹에서 선택되는 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.001-1.0g/ℓ 함유시킨 전기아연-니켈 합금 도금액으로 함으로써 침상 더러움 및/또는 그을음의 발생을 억제하는 것이다.

또한, 상기 도금액은 비이온성 계면활성제로서 분자량 400-800의 폴리에틸렌글리콜을 0.1-1.0g/ℓ 사용하고, 고립전자대를 갖는 화합물로서 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아이드, 티오글리콜산 및 티오황산나트륨 중 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.01-1.0g/ℓ 사용한 전기아연-니켈 합금 도금액으로 함으로써 그을음의 억제에 보다 알맞은 도금액이다.

또한, 상기 비이온성 계면활성제로서 분자량 400-800의 폴리에틸렌글리콜을 0.01-0.2g/ℓ 사용하고, 고립전자대를 갖는 화합물로서 티오요소, 티오글리콜산 및 티오황산나트륨 중 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.001-0.02g/ℓ 사용한 전기아연-니켈 합금 도금액으로 함으로써 그을음의 억제에 보다 알맞는 도금액으로 하는 것이다.

또한, 상술한 어떤 도금액도 탄소간 이중결합을 갖는 유기화합물을 함유하는 것이 목적효과상 더욱 바람직하고, 이 경우는 푸말산, 푸말산나트륨, 푸말산디나트륨, 말레인산, 말레인산나트륨, 말레인산디나트륨 및 알릴설폰산나트륨(즉, 1-프로펜-3-설폰산나트륨)으로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 양이 0.01-0.1g/ℓ 인 것이 알맞다.

또한, 상술한 도금액중 어느 것인가를 사용하여 도금온도 40-70°C, 전류밀도 50-150A/dm<sup>2</sup>로 강판을 전기아연-니켈 합금 도금하는 전기아연-니켈 합금 도금 강판의 제조방법도 제공한다.

이하에 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명의 염화물 도금액은 염화아연, 염화니켈, 및 염화칼륨을 기본성분으로 하고 있다. 염화아연과 염화니켈은 전기아연-니켈 합금 도금에 필요한  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  이온을 공급하는 것으로, 도금액중의 염화아연과 염화니켈의 총량은 1-4 몰/ℓ이고,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  이온의 몰비는  $Ni/(Ni+Zn)=0.13-0.16$  인 것이 바람직하다.

염화아연과 염화니켈의 총량이 1 몰/ℓ 미만에서는 이온량이 불충분하기 때문에 만족한 도금량을 얻을 수 없고, 총량이 4 몰/ℓ 초과시에는 필요 이상의 이온량으로 비경제적일 뿐만 아니라 염의 용해도 한도를 넘어 침전을 발생시키게 되므로 적당하지 않다.

$Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  이온의 몰비  $Ni/(Ni+Zn)$ 이 0.13 미만이면 합금 도금이 γ 단상으로 되지 않고 내식성이 뒤떨어지는 γ상이 훈재하기 때문에 바람직하지 않고, 몰비가 0.16 초과시에는 도금총중의 니켈 중량% 가 너무 높아져 도금 밀착성이 나빠지기 때문에 바람직하지 않다.

염화칼륨은 도금액에 전도성을 부여하는 것으로 3-5몰/ℓ 인 것이 바람직하다. 염화칼륨 농도가 3 몰/ℓ 미만에서는 도금액의 전도도가 낮고 전기도금에 큰 전력을 요하므로 경제적이지 않고, 5 몰/ℓ 초과시에

는 침전을 발생시키게 되므로 바람직하지 않다.

상술한 침상 더러움 및/또는 그을음을 억제하기 위하여, 본 발명에서는 도금액중에 비이온성 계면활성제를 첨가한다. 비이온성 계면활성제는 도금면의 젖음성을 개선하고 도금액류의 흐트러짐의 원인이 되는 이물질이나 기포의 부착을 억제한다. 비이온성 계면활성제로서는 분자량 400~800의 폴리에틸렌글리콜(PEG)가 적당하고, 그 첨가량은 0.01~1.0g/l, 보다 바람직하게는 0.01~0.8g/l로 하는 것이 좋다. 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 400 미만에서는 젖음성 개선효과가 불충분하고, 분자량이 800 초과시에는 도금층중의 니켈 함유율이 크게 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 0.01g/l 미만에서는 젖음성 개선효과가 불충분하고, 1.0g/l 초과에서는 도금층중의 니켈 함유율이 대폭으로 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

이때 이 도금액중에 고립전자대를 갖는 화합물도 첨가한다. 이 화합물은 분자중의 고립전자대가 도금면에 흡착하기 때문에 도금액류가 흐트러진 곳에서 도금 결정의 조대화(粗大化)를 억제한다. 고립전자대를 갖는 화합물로서는 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아미드, 티오글리콜산, 티오황산나트륨을 들 수 있고, 이들중 1종류 또는 2종류 이상을 첨가한다. 그 총첨가량은 0.001~1.0g/l, 보다 바람직하게는 0.001~0.8g/l로 하는 것이 좋다. 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아미드, 티오글리콜산, 티오황산나트륨은 각각 전기아연-니켈 합금 도금용의 염화물 도금액에 용이하게 용해되므로 적당하다. 첨가량이 0.001g/l 미만에서는 도금 결정 조대화 억제효과가 불충분하고, 1.0g/l 초과시에는 도금층중의 니켈 함유율이 크게 저하되므로 바람직하지 않다.

이 고립전자대를 갖는 화합물은 탄소간 이중결합을 갖는 화합물과 병용하므로써 보다 효과가 발휘된다.

다음으로 본 발명의 효과중 특히 침상 더러움의 억제에 중점을 둔 경우, 본 발명에서는 비이온성 계면활성제로서 분자량 400~800의 폴리에틸렌글리콜(PEG)이 적당하고, 그 첨가량은 0.1~1.0g/l, 보다 바람직하게는 0.1~0.8g/l로 하는 것이 좋다. 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 400 미만에서는 젖음성 개선효과가 불충분하고, 분자량이 800 초과시에는 도금층중의 니켈 함유율이 크게 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 폴리에틸렌글리콜의 첨가량이 0.1g/l 미만에서는 젖음성 개선효과가 불충분하고, 1.0g/l 초과시에는 도금층중의 니켈 함유량이 크게 저하되므로 바람직하지 않다.

이때 이 도금액중의 고립전자대를 갖는 화합물로서는 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아미드, 티오글리콜산, 티오황산나트륨을 들 수 있고, 이들중 1종류 또는 2종류 이상을 첨가한다. 그 총첨가량은 0.01~1.0g/l이고, 보다 바람직하게는 0.01~0.8g/l로 하는 것이 좋다. 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아미드, 티오글리콜산, 티오황산나트륨은 각각 전기아연-니켈 합금 도금용의 염화물 도금액에 용이하게 용해되므로 적당하다. 첨가량이 0.01g/l 미만에서는 도금 결정 조대화 억제효과가 불충분하고, 1.0g/l 초과시에는 도금층중의 니켈 함유율이 크게 저하되므로 바람직하지 않다.

이 고립전자대를 갖는 화합물은 탄소간 이중결합을 갖는 화합물과 병용하므로써 보다 효과가 발휘되는 것은 마찬가지이다.

또한 본 발명의 효과중 특히 강판 엣지에서의 그을음의 억제에 중점을 둔 경우, 본 발명에서는 비이온성 계면활성제로서 분자량 400~800의 폴리에틸렌글리콜을 0.01~0.20g/l를 도금액에 함유시킨다. 폴리에틸렌글리콜의 분자량은 400~800이 적당하고, 분자량 400 미만에서는 그을음 억제효과가 불충분하며, 분자량이 800 초과시에는 도금층중의 니켈 함유량이 크게 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 바람직한 폴리에틸렌글리콜의 첨가량은 0.01~0.2g/l, 보다 바람직하게는 0.01~0.1g/l이고, 첨가량이 0.01g/l 미만에서는 그을음 억제효과가 불충분하고, 0.2g/l 초과시에는 엣지부에서의 외관 얼룩이 발생하기 쉽기 때문에 바람직하지 않다.

이때 이 도금액중의 고립전자대를 갖는 화합물로서는 티오요소, 티오글리콜산, 티오황산나트륨의 1종류 또는 2종류 이상을 0.001g/l~0.02g/l, 보다 바람직하게는 0.001~0.015g/l를 함유시킨다. 첨가량이 0.001g/l 미만에서는 그을음 억제효과가 불충분하고, 0.02g/l 초과시에는 도금 표면에 흡착된 이들 성분이 화성 처리성을 나쁘게 하는 일이 있기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에서는 어떤 도금액이어도 탄소간 이중결합을 갖는 유기화합물을 첨가하면 보다 효과가 발휘되므로 바람직하다. 이 유기화합물은 분자중의 탄소간 이중결합이 도금면에 흡착되어 도금액류가 흐트러진 곳에서 도금 결정의 조대화를 억제한다. 탄소간 이중결합을 갖는 유기화합물로서는 푸말산, 푸말산나트륨, 푸말산디나트륨, 말레인산, 말레인산나트륨, 말레인산디나트륨, 알릴설폰산나트륨 등의 자방족 또는 방향족의 유기산 또는 그 염이 적당하고, 이들중 1종류 또는 2종류 이상을 첨가하여도 좋다. 그 총첨가량은 0.01~1.0g/l, 보다 바람직하게는 0.01~0.8g/l로 하는 것이 좋다. 푸말산, 푸말산나트륨, 푸말산디나트륨, 말레인산, 말레인산나트륨, 말레인산디나트륨, 알릴설폰산나트륨은 각각 전기아연-니켈 합금 도금용의 염화물 도금액에 용이하게 용해되므로 적당하다. 첨가량이 0.01g/l 미만에서는 도금 결정 조대화 억제효과가 불충분하고, 1.0g/l 초과시에는 도금층중의 니켈 함유율이 크게 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 염화물 전기아연-니켈 합금 도금액을 사용하여 도금을 행하는 데는 냉연강판, 열연강판 등을 원판으로 하여 통상의 탈지, 산세척, 물세척 등의 전처리를 행하여 도금온도 40~70°C, 전류밀도 50~150A/dm<sup>2</sup>에서 행하면 좋으나, 전처리조건이나 도금조건은 특히 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

다음으로 본 발명에 관하여 구체적으로 실시예를 들어 설명한다.

(실시예)

표 1 및 2에 나타낸 도금액을 이용하여 전기아연-니켈 합금 도금 강판을 작성하고, 침상 더러움의 발생 정도, 그을음의 발생정도를 평가하였다. 그 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

(침상 더러움 발생정도 평가)

강판에 미리 도금액류를 흐트리기 위한 반경 1mm, 깊이 1mm 의 요상(凹) 흔적을 내고, 평균액류속을 1m/초, 도금온도 60°C, 전류밀도 100A/dm<sup>2</sup> 의 조건에서 도금량 30g/m<sup>2</sup> 의 전기아연-니켈 합금 도금(니켈 함유율=12-13중량%)을 행하여 요상(凹)부로 부터의 백색의 침상 더러움 길이를 측정하고 하기의 표와 같이 평가하였다.

침상 더러움 길이	평가	평가기호
1mm미만	발생없음	○
1mm이상 2mm미만	발생이 적음	△
2mm이상	발생이 큼	×

(그을음 발생정도 평가)

100×100mm 의 냉연강판을 사용하여 평균액류속을 1m/초, 도금온도 60°C, 전류밀도 300A/dm<sup>2</sup> 라고 하는 엣지부에서의 전류집중을 재현하는 전류밀도 조건에서 전기아연-니켈 합금 도금을 행하고 그을음에 의한 모든 도금면에 대한 흑색부의 면적율을 측정하였다.

(엣지부 외관 평가)

100×200mm 의 냉연강판을 사용하여 평균액류속 1m/초, 도금온도 60°C, 전류밀도 100A/m<sup>2</sup> 의 조건으로 전기아연-니켈 합금 도금을 행하고 엣지부 외관을 이하의 기준으로 평가하였다.

판정	외관
○	얼룩 없음
△	약간 얼룩 있음
×	얼룩 있음

(화성처리성 평가)

20g/m<sup>2</sup> 의 전기아연-니켈 합금 도금 강판을 침지형 화성처리하고 화성처리 외관의 균일성을 이하의 기준으로 평가하였다.

판정	외관
○	얼룩, 모양 없음
△	약간 얼룩, 모양 있음
×	얼룩, 모양 있음

[표 1]

	ZnCl <sub>2</sub> 몰/L	NiCl <sub>2</sub> 몰/L	KCl 몰/L	풀비	폴리에틸렌글리콜 분자량	첨가량	고립분자대 화합물	탄소간이중결합 화합물	도금총중 Ni 중량%	침상더러움 평가	혹시부 면적율	엣지외관 얼룩	화성처리 외관
실시에 1	2.29	0.38	4.35	0.142	PEG800	0.50g/L	요소	0.67g/L	푸말산디나트륨	0.03g/L	13.0	○	16.3
실시에 2	2.53	0.42	4.09	0.142	PEG600	0.40g/L	요소	0.10g/L	말레인산	0.10g/L	13.0	○	15.9
실시에 3	2.60	0.45	4.86	0.147	PEG600	0.60g/L	요소	0.20g/L	아릴설폰산나트륨	0.20g/L	13.4	○	17.2
실시에 4	0.90	0.15	3.02	0.142	PEG450	0.95g/L	니코린산	0.02g/L	푸말산	0.10g/L	13.0	○	14.3
실시에 5	3.30	0.62	4.37	0.158	PEG950	0.11g/L	티오글리콜산	0.02g/L	말레인산나트륨	0.30g/L	14.4	○	9.1
실시에 6	2.05	0.31	4.15	0.131	PEG600	0.45g/L	티오황산나트륨	0.95g/L	푸말산나트륨	0.02g/L	11.9	○	8.1
실시에 7	3.00	0.57	4.75	0.159	PEG600	0.60g/L	니코린아미드	0.05g/L	말레인산디나트륨	0.25g/L	14.6	○	13.2
실시에 8	2.60	0.45	3.95	0.147	PEG600	0.12g/L	티오요소	0.022g/L	-	-	13.3	○	10.7
실시에 9	1.50	0.23	3.45	0.133	PEG800	0.12g/L	요소	0.10g/L	푸말산	0.008g/L	12.2	○	17.2
비교에 1	2.53	0.42	4.10	0.142	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비교에 2	1.50	0.23	3.45	0.132	PEG200	0.80g/L	니코린아미드	0.35g/L	푸말산디나트륨	0.17g/L	13.0	×	35.2
비교에 3	2.29	0.38	4.00	0.142	PEG1000	0.75g/L	요소	0.10g/L	알린설폰산나트륨	0.91g/L	12.1	×	29.3
비교에 4	2.60	0.45	3.95	0.147	PEG600	1.05g/L	니코린산	1.10g/L	말레인산	1.20g/L	7.6	△	10.9
											6.8	△	13.5
												×	○

[표 2]

	ZnCl <sub>2</sub> 몰/L	NiCl <sub>2</sub> 몰/L	KCl 몰/L	물비	폴리에틸렌글리콜 분자량 첨가량	고립분자대 화합물	탄소간이중결합 화합물	도금층 Ni 중량%	침상더러움 평가	혹식부 면적률	엣지외관 얼룩	화성처리 외관
실시예10	2.30	0.40	4.40	0.148	PEG600 0.025g/L	티오요소	0.005g/L	13.3	△	12.4	○	○
실시예11	2.50	0.41	4.10	0.141	PEG600 0.050g/L	티오글리콜산	0.010g/L	13.0	△	11.3	○	○
실시예12	2.62	0.45	4.90	0.147	PEG600 0.075g/L	티오황산나트륨	0.015g/L	13.4	△	10.8	○	○
실시예13	0.91	0.16	3.12	0.150	PEG450 0.100g/L	티오요소	0.020g/L	14.0	○	9.2	○	○
실시예14	3.31	0.63	4.98	0.160	PEG750 0.010g/L	티오요소	0.001g/L	14.4	△	8.5	○	○
실시예15	2.05	0.31	4.20	0.131	PEG600 0.040g/L	티오요소	0.008g/L	11.9	△	9.6	○	○
실시예16	2.38	0.40	4.09	0.144	PEG600 0.050g/L	티오요소	0.010g/L	12.6	△	9.8	○	○
비교예 5	2.53	0.42	4.10	0.142	PEG300 0.080g/L	티오요소	0.005g/L	13.0	×	35.2	×	○
비교예 6	1.50	0.23	3.46	0.132	PEG900 0.075g/L	티오요소	0.001g/L	12.1	×	28.9	△	○
비교예 7	2.29	0.38	4.01	0.142	PEG600 0.005g/L	티오요소	0.0005g/L	7.6	×	11.8	△	○
비교예 8	2.00	0.34	3.90	0.145				13.2	×	33.8	△	○

각 강판의 침상 더러움 발생 정도, 흑색부의 면적률 및 엣지 외관 얼룩을 나타낸 표 1, 2로 부터 명확하듯이 본 발명의 도금액에서는 침상 더러움 및 그을음이 발생하기 어려움을 알 수 있다.

이상 설명했듯이 본 발명의 도금액을 사용하여 도금하면 도금 표면에 침상 더러움의 발생이 없고, 또한 그을음의 발생이 적어 엣지 트리밍의 필요가 없어지므로 그 공업적 가치는 매우 큰 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

염화아연, 염화니켈 및 염화칼륨을 주체로 하는 도금액에 비이온성 계면활성제로서 분자량 400~800의 폴리에틸렌 글리콜을 0.01~1.0g/l 함유하고, 고립전자대를 갖는 화합물로서 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아이드, 티오글리콜산 및 티오황산나트륨중 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.001~1.0g/l 함유함을 특징으로 하는 전기아연-니켈 합금 도금액.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제로서 분자량 400~800의 폴리에틸렌글리콜을 0.1~1.0g/l 사용하고, 상기 고립전자대를 갖는 화합물로서 니코틴산, 요소, 티오요소, 니코틴아이드, 티오글리콜산 및 티오황산나트륨 중 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.01~1.0g/l 사용함을 특징으로 하는 전기아연-니켈 합금 도금액.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제로서 분자량 400~800의 폴리에틸렌글리콜을 0.01~0.2g/l 사용하고, 상기 고립전자대를 갖는 화합물로서 티오요소, 티오글리콜산 및 티오황산나트륨중 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.001~0.02g/l 사용함을 특징으로 하는 전기아연-니켈 합금 도금액.

#### 청구항 4

제1항 내지 3항중 어느 하나에 있어서, 도금액이 추가로 탄소간 이중결합을 갖는 유기화합물로서 푸말산, 푸말산나트륨, 푸말산디나트륨, 말레인산, 말레인산나트륨, 말레인산디나트륨 및 알릴설폰산나트륨중 적어도 1종류 또는 2종류 이상의 조합을 0.01~1.0g/l 함유함을 특징으로 하는 전기아연-니켈 합금 도금액.

#### 청구항 5

제1항 내지 3항중 어느 하나에 정의된 도금액을 사용하여 도금온도 40~70°C, 전류밀도 50~150A/dm<sup>2</sup>로 강판을 전기아연-니켈 합금 도금함을 특징으로 하는 전기아연-니켈 합금도금 강판의 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 정의된 도금액을 사용하여 도금온도 40~70°C, 전류밀도 50~150A/dm<sup>2</sup>로 강판을 전기아연-니켈 합금 도금함을 특징으로 하는 전기아연-니켈 합금도금 강판의 제조방법.