



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월04일
 (11) 등록번호 10-1046301
 (24) 등록일자 2011년06월28일

(51) Int. Cl.

C23C 2/06 (2006.01) C25D 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0090082
 (22) 출원일자 2009년09월23일
 심사청구일자 2009년09월23일
 (65) 공개번호 10-2011-0032540
 (43) 공개일자 2011년03월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR100211928 B1*

KR100554147 B1*

US4159926 B

JP54062933 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엠.이.시

전라남도 광양시 광영동 723-18

(72) 발명자

윤경석

경기도 남양주시 도농동 부영아파트5단지 503동
804호

김수원

경기도 시흥시 정왕동 1878-8 대림아파트4단지
1312동 601호

김상호

전라남도 광양시 금호동 사랑아파트 12동 1402호

(74) 대리인

홍성철

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송호근

(54) 니켈플래쉬 도금용액, 전기아연강판 및 이의 제조방법

(57) 요 약

전기아연도금강판의 하지도금용 니켈플래쉬 도금용액이 소개된다. 이 도금용액에는 도금용액의 안정화를 위한 착화제와 공석제가 포함된다. 착화제 및 공석제는 철이온과 결합되어 철이온의 산화를 방지함과 아울러 철은 니켈과 함께 공석식켜 도금용액 중에 불가피하게 유입되는 철이온의 농축 및 침전을 방지한다. 상기 착화제로는 글루콘산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 알킬산소다, 구연산, 주석산, 지오프로파온산에스텔, 알킬크레졸, 정크나후레이트, 디오요소, 이미다졸 등이 사용된다.

대 표 도 - 도6오른 쪽: 기존의 니켈플래쉬 도금액,
도금액 하부에 침전물 생성

왼 쪽: 본 발명의 도금액, 침전물 없음

특허청구의 범위

청구항 1

전기아연도금강판의 하지도금용 니켈플래쉬 도금용액에 있어서,

니켈염;

상기 도금용액의 전도도를 높이기 위한 전도도 보조제;

상기 도금용액 안정화를 위해 사용되는 것으로서 적어도 도금용액 중에 함유된 철이온과 결합하여 철이온을 안정화하는 착화제;

상기 도금용액 중에 함유된 철의 니켈과의 공석을 돋기 위한 공석제; 및

상기 철이온의 산화로 인한 수산화철의 발생을 방지하기 위한 산화방지제;

를 포함하며,

상기 공석제는 에틸렌이민, 글루콘산소다, 글루콘산, 구연산소다, 구연산 중에서 선택된 어느 하나 이상이고,

상기 산화방지제는 안식향산, 불소수지 중 적어도 어느 하나이며 도금용액 중에 0.1~25g/l의 농도로 함유된 것을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 착화제는 글루콘산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 알킨산소다, 구연산, 주석산, 지오프로피온산에스텔, 알킬크레졸, 징크나후레이트, 티오요소, 이미다졸 중에서 어느 하나 또는 이들의 복합물인 것을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 착화제는 도금용액 중 0.5~10g/l의 농도로 함유된 것을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 하지도금 피막을 평활하게 하기 위한 표면개선제로서 비이온성 또는 음이온성 계면활성제가 더 포함된 것을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 공석제는 도금용액 중에 0.1~50g/l의 농도로 함유된 것을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 니켈염은 도금용액 중의 니켈농도가 10~200g/l가 되도록 도금용액에 첨가됨을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 전도도 보조제는 전도성 염으로서 황산소다, 황산암모늄, 슬파민산, 붕산, 불화암모늄, 개미산소다, 개미산암모늄, 인산암모늄, 황산칼륨, 염화암모늄, 염화칼륨, 염화나트륨 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 복합물인 것을 특징으로 하는 니켈플래쉬 도금용액.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 전도도 보조제는 도금용액 중에 10~200g/l의 농도로 함유된 것을 특징으로 하는 니켈

플래쉬 도금용액.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

장판;

청구항 1 내지 청구항 5, 청구항 7 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 따른 니켈플래쉬 도금용액을 이용하여 상기 장판 표면에 형성된 니켈도금피막; 및

상기 니켈도금피막 상에 형성된 아연도금피막으로서, 이 아연도금피막에는 적어도 철이 포함된 것을 특징으로 하는 전기아연도금강판.

청구항 14

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 주로는 전기아연도금강판의 제조과정에서, 전기아연도금 전, 아연도금의 피막특성을 좋게 하기 위하여 행해지는 전처리 공정과 관련된다. 보다 구체적으로 본 발명은 상기 전처리 과정에서 소지철에 대한 하지도금용액으로 사용되는 니켈플래쉬 도금용액, 이러한 니켈플래쉬 도금용액으로 코팅된 니켈도금층을 갖는 전기아연강판 및 이의 제조방법과 관련된다.

배경기술

[0002] 일반적으로 강판은 기계적 강도가 우수하고 가공성이 양호하며 자원이 풍부하여 자동차, 가전제품 및 건재 등의 구조재로 널리 사용되고 있으나, 강판 자체는 내식성이 극히 불량하므로 주로 아연도금을 통해 그 수명을 연장시키고 있다.

[0003] 통상 아연도금의 내식성은 후처리를 하지 않고 아연도금 그 자체로 두께가 0.025mm일 때 바탕금속인 철이 부식되어 붉은 녹이 생길 때까지의 기간을 기준으로 평가한다. 아연도금은 공업지대에서 약 2년, 도시지역에서 약 3년, 전원지역에서 약 5년의 내식성을 가진다고 보고되고 있으며 이는 환경에 따라 더욱더 줄어들 수도 있다. 따라서 철을 보호해주는 능력은 아연도금의 두께가 두꺼울수록 좋다.

[0004] 이에 건재용으로 많이 사용되는 아연도금강판은 용융아연도금을 사용하며 도금 부착량이 40g/m²이상에 이르나 무도장재(無塗裝材)로 사용하는 경우 내성성은 역시 크지 못하다. 더구나 용융아연도금(熔融亞鉛鍍金)은 400°C 이상의 고온인 용융아연에 강판을 침지한 상태에서 이루어지는 바, 소지강판(素地鋼板)의 기계적 성질에 상당한 영향을 주게 되므로 소지강판의 선택에 제약이 따른다.

[0005] 한편, 철을 보호해주는 내식능력은 일반적으로 그 아연도금의 두께가 두꺼울수록 좋다고 볼 수 있지만 아연 부착량 자체만으로 강판에 높은 내식성을 부여하는 것은 한계가 있고 비경제적이기 때문에 아연도금 뒤 크로메이트(chromate) 등의 후처리 공정을 통해서 내식성을 증대시키는 공정을 선택하고 있으며, 또한 최근에는 더 적은 아연 부착량으로 높은 내식성을 얻을 수 있는 새로운 도금기술, 예컨대 전기아연도금기술 등에 대한 연구가 이루어지고 있다. 그 결과 용융도금에 비해 상대적으로 아연 부착량이 적은 전기아연도금강판도 자동차, 가전제품

및 건재용 구조재 등에도 사용될 수 있게 되었다. 전기아연도금은 통상 두께 0.005mm부터 0.025mm이상까지 있지 만 경제적인 두께는 대략 0.008mm~0.013mm정도로 이루어진다.

[0006] 그런데 전기아연도금강판의 이러한 얇은 아연도금피막으로 인한 내식성의 저하는 크로메이트 등의 표면처리에 의해 보완되어질 수 있으나, 아연도금피막의 두께가 얇아지면 도금피막 자체의 밀착성이 낮아지고 도금피막으로서의 응폐력도 나빠진다. 때문에 소지철(素地鐵)의 원표면에 존재하는 결함이 도금피막 위로 나타나게 되고, 그 결과 얼룩, 산형마크 무늬 등 시각적으로 확인될 정도의 표면결함이 생겨 도금표면의 평활성과 미려함을 해치는 원인이 된다.

[0007] 구체적으로, 전기아연도금 강판은 탈지, 수세, 전해탈지, 산세, 수세하는 등의 세척 과정을 거친 후, 전기아연도금공정을 거쳐 제조되지만 철소지의 물리적인 표면상태가 나쁘고 철 표면에 다양한 종류의 불순물들이 있을 경우에는 소지철과 아연도금피막의 부착성이 나빠질 뿐만 아니라 도금이 되지 않는 상태를 일으키기도 하여, 도금된 뒤에도 표면에 시각적으로도 쉽게 확인될 수 있을 정도의 자국이나 흠집이 남게 되는 등, 전기아연도금강판의 표면의 미관이 크게 훼손된다. 아연도금피막이 얇아질수록 이러한 불량도금발생은 더욱 심각하다.

[0008] 이렇게 전기아연도금을 하여 제조되는 아연도금강판의 시각적인 손상의 문제를 포함한 표면 결함의 문제를 해결하기 위한 종래 기술의 하나로서, 현재 사용하고 있는 기술은 전기아연도금에 앞서 소위 니켈플래쉬도금이라고 하는 니켈박막도금을 먼저 행하는 것이다. 이 니켈플래쉬도금은 소지철의 표면이 균일하지 않은 것을 평활하게 할 뿐만 아니라 소지철 표면에 존재하는 다양한 불순물이 전기아연도금을 한 뒤 전기아연도금의 표면 밖으로 배어나오는 것을 차단함으로써, 미려한 아연도금피막을 얻을 수 있도록 한다.

[0009] 도1 내지 도 3은 각각 전기아연도금만 행해진 강판 표면, 니켈플래쉬도금만 행해진 강판 표면, 니켈플래쉬도금 후 아연도금된 강판 표면의 전자현미경 사진이다. 이를 사진으로부터 니켈플래쉬도금을 하지도금으로 한 도 3의 강판의 표면이 다른 것들보다 훨씬 더 우수한 평활성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

[0010] 상기된 니켈플래쉬도금은 원리상 니켈도금에 근거를 두고 있다. 니켈 도금은 철강 및 구리 등에 대한 방식(防蝕)과 장식(裝飾)의 목적으로 사용되며 이외에 크롬도금 시의 하지도금용으로도 사용되고 있다. 또한 니켈 피막은 색이 좋고, 비교적 변색도 적으며, 경도가 적당하여 기계적 성질도 좋아 현재의 도금 품종 중 가장 널리 사용되고 있다. 이러한 니켈 도금은 주로 와트욕, 우드욕, 슬.PackageManager 및 특색니켈욕 등에서 행해지고 있으며 황산니켈, 염화니켈 등을 주성분으로 조성한 도금욕에서 전기도금법으로 제조되고 있다.

[0011] 그러나 상기 니켈도금은 도금욕의 산도(pH) 및 음극전류밀도 조절 등 까다로운 공정을 거쳐야 하는데, 도금액의 조성, 도금의 조건 등에 따라서 때론 하지도금층이 이루어야할 완전한 응폐 특성을 나타내지 못하는 경우가 발생되곤 한다. 실제로 니켈플래쉬도금을 위한 대형양산설비에서는 공정의 편의상 불용성 양극을 사용하는데, 이 경우 도 4에서 보듯이 사용일수의 증가에 따라 도금액은 점차 강산성화되고 이에 의해 여러 가지 문제가 발생된다.

[0012] 상기 도금액 조성의 산성화는 도금특성에도 직접 영향을 주지만, 특히 철소지를 부식시켜 도금용액의 조성 중 Fe성분의 함량을 계속 증가시킨다. 도금액 중에 Fe가 농축되면 도금액에 슬러지를 생성하고 이것은 다시 도금층의 색상변화와 불량도금의 원인이 된다. 뿐만 아니라 도금액의 사용시간을 단축시키고 도금액을 정기적으로 같아주어야하는 문제를 야기한다. 제품의 품질저하 뿐만 아니라 생산성 저하 및 제조원가의 상승을 야기 하는 것이다. 일반적으로 Fe농도가 500ppm에 이르면 니켈플래쉬도금에 문제가 생기기 시작하며 1000ppm에 이르는 경우 그 정도가 매우 심각하다. 불순물의 증가는 니켈도금층의 내부응력(internal stress)을 키워 도금층에 미세한 균열(crack)이 발생시킬 수 있으며 이로 인해 내식성 저하는 물론 아연도금 층에 대한 밀착력이 떨어지는 원인이 될 수도 있다.

[0013] 상기된 도금액의 산성화는 가성소다와 같은 알칼리 용액을 보충하면 막을 수 있으나 시간이 갈수록 알칼리 이온이 농축되어 또 다른 문제를 불러오게 되므로 일시적 처방은 가능하나 장기간 사용은 할 수 없다. 용액의 산성화를 막고 니켈이온을 보충해 주기 위해서는 분말 형태의 탄산니켈이나 그 용액을 사용하는 것이 이상적이다. 그러나 탄산니켈은 용해도가 극히 낮아 용액상으로는 사용할 수 없어서 분말 상태로 도금액에 첨가하고 있는데 미처 용해되지 않은 탄산니켈 입자가 도금불량을 일으키는 일이 허다하다. 그러므로 이러한 니켈플래쉬도금 용액을 장기적으로 사용하기 위해서는 불순물, 특히 철분의 농축 억제가 가능하며, 보충 용액으로 사용하여 소모된 니켈이온을 보충하며 용액의 산성화를 되돌려 줄 수 있는 효과적인 니켈플래쉬도금용액의 개발이 필요하다.

[0014] 한국 특허공개 제1992-0021742호에서는 강판의 표면상에 형성된 아연전기 도금층과 그리고 그 위에 형성된 아연-코발트합금 전기도금층, 이 두 개의 전기도금 층을 사용하여 윤활성, 내식성을 물론 도장가공성을 높이는 기술

을 개시하고 있다. 이 출원기술은 니켈플래쉬도금의 효과를 능가하는 표면결합제거의 장점이 있을 것으로 기대되지만, 도금 중에 발생하는 액조성의 변화를 조정하기가 더욱 어려워지는 것은 물론, 코발트 금속을 사용하기 때문에 전기아연도금강판제조의 원가를 크게 상승시키는 문제를 갖고 있다.

[0015] 또한 한국 특히 제311796호는 용융아연도금강판의 플래쉬도금에 관한 것으로, 용융아연도금강판 위에 상층으로 전기도금 대신 진공증착법을 적용하고 상층도금계로서 Fe-리치(rich) 도금계가 아닌 Fe-단금속(單金屬)을 적용하며, 증착 중 소재의 온도를 제어함으로써, 공정이 단순하고, 인산염처리성과 전착도장성이 동시에 우수하며, 또한 내식성이 우수한 합금화아연도금강판의 제조방법을 개시하고 있다. 그러나 이 특허는 용융아연도금강판의 도장성 향상을 위한 방법으로 니켈플래쉬도금이 아닌 철증착 방법을 사용하고 있으며 아연도금피막의 접착성 및 소지철 표면의 은폐성 향상과는 거리가 있다.

[0016] 일본 특개소 57-171692호에 있어서는 강판 상에 Ni피복층을 형성하여 비산화성 분위기에서 가열함으로써 강중에 Ni화산층을 형성하여 그 강판상에 Zn-Ni합금도금을 행하는 기술이 개시되어 있다. 그러나 부식과정에 있어서 도금층 혹은 도금부식생성물의 소실 뒤, Ni-Fe화산층은 확실히 내식성 향상에 기여할 것으로 보지만 밀착성, 평활성 및 기타 니켈플래쉬도금에서 기대하는 표면특성의 개선효과는 기대하기 어렵다.

[0017] 일반적으로 하지도금공정은 소지에 레벨링(leveling) 효과를 주어 소지면을 평활하게 하는 한편 광택을 좋게 하기 위한 목적으로 행하는 것인데, 한국특허공개 제1999-0070721호에서는, 하지도금공정을 생략한 도금시술, 즉 기재금속(基材金屬)을 절삭연마, 광택연마, 산세, 알카리 초음파 처리 및 전해탈지의 공정 순으로 전처리한 다음, 하지도금을 하지 않고 기재금속 표면에 직접 피복하고자 하는 금속을 전기도금하고 변색 및 부식을 방지하기 위한 직접도금방법을 제안하고 있다. 이 발명은 하지도금을 하지 않는 직접도금법인 점에서 본 발명과는 차이가 있을 뿐만 아니라 금, 은, 로듐, 팔라듐 등의 금속에 적합한 것으로 제한하고 있어서 아연도금강판에 해당되는 것이 아니다.

[0018] 미국 특허 5908542에서는 금속박(金屬薄), 특히 동박(銅薄)의 표면을 니켈플래쉬도금하여 에폭시레진과의 접착성을 향상시키는 방법을 제안하고 있다. 금속박과 레진과의 접착성 향상은 흔히 금속박 표면의 거칠기를 증가시키는 방법을 사용한다. 그러나 금속표면의 거칠기가 증가하면 금속성분의 이동도도 증가하여 레진의 절연특성을 약화시킬 우려가 있다. 따라서 이 경우 니켈플래쉬도금은 레진층과의 접착성 향상을 기하면서도 금속성분의 이동을 억제하여 레진층의 절연특성의 약화를 막기 위한 목적으로 수행되는 것으로 아연도금강판의 외관, 내식성 향상 등을 위한 강판하지도금의 개념과는 그 목적 자체가 구별된다.

[0019] 현재 사용되고 있는 니켈플래쉬도금액은 기존의 니켈도금액조성에 근거한다. 아연도금강판의 제조와 같은 연속 도금에 사용되는 도금욕의 조성에서 니켈의 공급원으로는 수용해성의 단일 또는 복합 니켈염이 사용되고, 첨가제로는 전도도 보조제, pH 완충제, 광택제 등 서로 다른 역할을 하는 다수의 유·무기 화합물들이 복합적으로 사용된다.

[0020] 상기 도금액 성분 중에서 가장 중요한 것은 니켈염으로서 염화니켈, 황산니켈, 탄산니켈, 질산니켈, 초산니켈, 산화니켈 등이 사용되며 흔하지는 않지만 브롬, 요드, 불소 등의 할로겐화합물도 사용된다. 이 중에서 황산니켈은 가장 많이 사용되는 와츠(Watts)욕의 주성분이고 농도와 도금속도가 밀접한 관계에 있으며 염화니켈은 양극 용해와 전해질의 전도도 향상에 큰 영향을 준다. 니켈염은 단독 또는 혼합으로 사용되며 황산니켈의 경우 농도는 대략 200g/l에서 500g/l 사이에서 조정되며 적당한 농도는 250g/l에서 450g/l 사이, 더 정확히는 300g/l에서 400g/l 사이에서 조정된다.

[0021] 상기 니켈염 다음에 욕의 구성성분으로서 가해지는 것은 용액의 전도성을 좋게 하기 위한 전도도 보조제이다. 니켈플래쉬 도금욕에서는 전도도 보조제로 염화칼륨, 염화나트륨, 염화암모늄, 황산암모늄 등이 사용된다.

[0022] 상기 pH 완충제로는 봉산이 주로 사용되는데 봉산은 용액의 pH를 조절하는 기능뿐만 아니라 니켈도금의 색상, 균일성 및 유연성을 높여 주는 기능도 한다.

[0023] 그리고 전착물의 결정을 미세화하거나, 부드럽고 메지지 않도록 하는 목적으로 사용되는 다양한 종류의 석출 보조제로서 망간, 알루미늄, 베릴륨 등의 염화물 또는 황화물이 첨가된다.

[0024] 위 성분들 외에 도금의 평활성, 밀폐성, 균일성, 유연성 및 기계적 특성 등을 높이기 위해 다양한 계면활성제 혹은 광택제가 사용된다. 계면활성제와 광택제로는 수용성 유기화합물이 사용되는데, 그 예로는 벤젠디슬포산, 벤젠티리슬폰산, 나프타린디슬폰산, 나프타린트리슬폰산과 같은 슬폰산계 화합물이나 또는 벤젤플론아미드, 벤젤플론아미드, 사카린과 같은 유황함유의 아미드계와, 기능기로서 알데히드(C=O)그룹, 올레핀(C=C)그룹, 아세틸렌(C≡C)그룹을 포함하는 화합물, 예컨대, 포름알데히드, 쿠마린, 부틴디올과 같은 불포화화합물이 있다. 이들

유기첨가제는 대부분 도금 중에 분해되어 도금 층에 삽입되거나 전기화학적으로 환원되어 소모될 수 있다.

[0025] 니켈플래쉬도금에서 액조성 이외에 도금특성을 결정짓는 요소로는 전류밀도, 도금액 온도 및 pH, 도금시간 등의 도금조건을 들 수 있다.

[0026] 상기 전류밀도는 니켈도금 층의 두께 또는 니켈도금 량을 결정하는 중요한 요소다. 도금용액 중의 니켈이온농도와 도금시간에 따라 약 $1A/dm^2$ 에서 $10A/dm^2$ 에 이르는 넓은 범위에서 도금이 시행되지만 주로는 $4A/dm^2$ 에서 $8A/dm^2$ 사이에서 시행된다.

[0027] 상기 도금액의 온도는 50°C 와 60°C 사이에서 조절되며 pH 1~6에서 도금이 가능하지만 가능한 한 pH 2~5로 조절하는 것이 바람직하다.

[0028] 도금시간은 용액의 농도와 도금량을 고려하여 0.1~40초 사이에서 시행한다. 도금시간은 길어지면 필요 없이 도금두께나 또는 도금량이 많아지며 경우에 따라 도금표면에 구상 또는 수지상 결정체를 만들어 불량도금을 만들 수도 있다. 현재 대량 생산의 산업용 도금설비는 전극간의 간격과 강판의 이동속도 및 전류밀도를 정밀하게 제어하여 수초 이내에서 도금을 시행한다. 균일한 도금을 하기위해 전류밀도를 허용된 범위 안에서 높고 낮게 주기적으로 변환을 주는 펄스도금방법도 사용된다.

[0029] 도금의 양은 일반적으로 두께를 측정하여 나타내고 그 단위로는 μm (백만분의 1미터)를 사용한다. 그러나 니켈플래쉬도금은 도금두께가 매우 얕아 정확한 측정이 쉽지 않아 단위면적당 부착량(mg/m^2)으로도 나타낸다. 특히 연속도금장치에서 도금하는 강판의 도금은 그 두께가 비교적 균일하여 부착량으로 표시하는 것이 더 합리적일 수 있다. 니켈플래쉬도금의 도금부착량은 $20\text{mg}/\text{m}^2$ 에서 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 의 넓은 범위에 있지만 일반적으로 $100\sim250\text{mg}/\text{m}^2$ 사이에서 도금한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0030] 본 발명은 상술한 바와 같은 종래기술의 문제점에 대한 인식에 기초한 것으로, 현재의 불용성 양극을 사용하는 도금장치에서 불가피하게 일어나는 용액의 강산성화를 손쉽게 조절할 수 있으며 도금액 중에 농축되는 불순물 특히 철분을 제거하거나 또는 일정 수준이하로 유지할 수 있는 니켈플래쉬도금용액을 제공하고자 한다.

[0031] 또한 본 발명은 도금액을 정기적으로 갈아주어야 하는 문제가 방지되어, 도금 품질의 향상뿐만 아니라 보다 생산성 및 경제성의 향상을 기대할 수 있는 니켈플래쉬도금용액을 제공하고자 한다.

[0032] 또한 본 발명은 위와 같은 니켈플래쉬도금용액을 이용하여 형성된 하지도금층을 가져 도금 품질이 우수한 전기 아연도금강판을 제공하고자 한다.

[0033] 또한 본 발명은 이러한 전기아연도금강판의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0034] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 니켈플래쉬 도금용액은, 니켈염; 상기 도금용액의 전도도를 높이기 위한 전도도 보조제; 상기 도금용액 안정화를 위해 사용되는 것으로서 적어도 도금용액 중에 함유된 철이온과 결합되어 철이온을 안정화하는 착화제; 및 도금용액 중에 함유된 철의 니켈과의 공석을 둡기 위한 공석제를 포함한다.

[0035] 본 발명에 따르면, 상기 착화제는 글루콘산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 알킬산소다, 구연산, 주석산, 지오프로파온산에스텔, 알킬크레졸, 징크나후레이트, 티오요소, 이미다졸 중에서 어느 하나 또는 이들의 복합물을 일 수 있다.

[0036] 또한 본 발명에 따르면, 상기 착화제는 도금용액 중 $0.5\sim10\text{g}/\ell$ 의 농도로 함유될 수 있다.

[0037] 또한 본 발명에 따르면, 상기 도금용액 중에 함유된 철이온의 공석을 보조하기 위한 공석제로서 에틸렌이민, 글루콘산소다, 클루콘산, 구연산소다, 구연산 중 어느 하나 또는 이들의 복합물을 일 수 있다.

[0038] 또한 본 발명에 따르면, 상기 공석제는 도금용액 중에 $0.1\sim50\text{g}/\ell$ 의 농도로 함유될 수 있다.

[0039] 또한 본 발명에 따르면, 상기 철이온의 산화로 인한 수산화철의 발생을 방지하기 위한 산화방지제가 더 포함되며, 이 산화방지제는 안식향산, 불소수지 중 적어도 어느 하나이며 도금용액 중에 $0.1\sim25\text{g}/\ell$ 의 농도로 함유될

수 있다.

[0040] 또한 본 발명에 따르면, 상기 니켈염은 도금용액 중의 니켈농도가 10~200g/ℓ 가 되도록 도금용액에 첨가될 수 있다.

[0041] 또한 본 발명에 따르면, 상기 전도도 보조제는 전도성 염으로서 황산소다, 황산암모늄, 슬파민산, 봉산, 불화암모늄, 개미산소다, 개미산암모늄, 인산암모늄, 황산칼륨, 염화암모늄, 염화칼륨, 염화나트륨 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 복합물일 수 있다.

[0042] 또한 본 발명에 따르면, 상기 전도도 보조제는 도금용액 중에 10~200g/ℓ 의 농도로 함유될 수 있다.

[0043] 한편, 본 발명에 따른 니켈플래쉬 도금용액은, 전기아연도금강판의 하지도금 시 도금용액의 보충을 위해 사용되는 니켈플래쉬 도금용액으로서, 특히 니켈 공급원으로 용해되어 중성을 띠는 니켈염이 사용된다.

[0044] 본 발명에 따르면, 상기 보충용 니켈플래쉬 도금용액의 니켈염은, 탄산니켈, 슬파민산 니켈, 초산니켈, 개미산니켈, 불화니켈, 봉불화니켈 중 어느 하나 또는 이들의 복합물일 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 전기아연도금강판은 상기된 니켈플래쉬 도금용액을 이용한 니켈도금피막을 구비한다.

[0046] 본 발명에 따른 전기아연도금강판 제조방법은, 강판 세척 과정; 세척된 강판을 상기된 니켈플래쉬 도금용액으로서 pH 2~6, 온도 35~70도의 니켈플래쉬 도금용액에 침지하고 강판 표면상에 전기니켈도금피막을 형성시키는 과정; 및 상기 니켈도금피막이 형성된 강판을 아연도금용액에 침지하고 전기아연도금피막을 형성시키는 과정;을 포함하고, 니켈플래쉬 도금과정 중 앞서 살펴본 보충용 니켈플래쉬 도금용액을 니켈플래쉬 도금용액의 보충용으로 사용한다.

효과

[0047] 위와 같은 본 발명에 따르면, 니켈플래쉬 도금용액을 전부 교체하지 않고도 니켈의 보충 및 pH의 조절이 가능하며, 도금용액 중에 유입되는 철분의 농축 및 침전을 방지할 수 있다.

[0048] 또한 본 발명에 따르면 니켈플래쉬 도금용액을 장기간 사용 가능하며, 내식성, 밀착성 및 은폐성이 우수한 전기아연도금강판을 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0049] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 보다 상세하게 살펴본다.

니켈플래쉬 도금용액

[0051] 먼저 니켈플래쉬 도금용액의 조성에 대하여 살펴보면 아래와 같다.

[0052] i) 니켈염

[0053] 니켈플래쉬 도금용액 중 함유된 니켈은 염 형태로 공급된다.

[0054] 상기 염의 예로서는 황산니켈[NiSO₄ · 6H₂O], 염화니켈[NiCl₂ · H₂O], 탄산니켈[NiCO₃ · 2Ni(OH)₂ · 4H₂O], 질산니켈[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O], 황산암모늄니켈[Ni(SO₃NH₂)₂ · 4H₂O], 슬파민산니켈[(H₂NSO₃)₂Ni · 4H₂O], 아세트산니켈, 개미산니켈, 불화니켈, 봉불화니켈 등 각종 유무기산계 염, 이들의 혼합물 등이 있다. 탄산니켈과 같이 수용성이 낮은 염은 암모늄이나 아민계 등의 적절한 착화제를 이용하여 먼저 수용화 하는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 니켈플래쉬 도금용액 중 니켈의 농도는 10~200g/ℓ, 바람직하게는 30~100g/ℓ이다. 니켈 금속의 농도가 200g/ℓ 보다 높으면 전류효율이 너무 높아 고전류 부위의 도금이 타고 금속의 활성 또한 높아져 도금 표면에 금속 결정이 석출되어 도금표면이 고르지 못하게 되어 균열이 발생하는 반면, 니켈 금속의 농도가 10g/ℓ 보다 낮으면 전류효율이 낮아 저전류 부위에 도금이 잘 되지 않으며 도금표면에 핀 홀(pin hole) 또는 피트(pit)가 발생하기 쉽다.

[0056] ii) 전도도 보조제

[0057] 니켈플래쉬 도금 시, 니켈플래쉬 도금용액의 전기전도도를 좋게 하기 위한 보조제로서 전도성 염이 도금용액에 첨가된다.

[0058] 상기 전도성 염은 니켈 금속염의 종류에 따라 적절하게 선택되어야 하는데, 황산계 염, 암모늄계 염, 봉산계 염

등이 사용될 수 있으며, 보다 구체적인 예로서는 황산암모늄, 염화암모늄, 붕산, 인산암모늄, 황산칼륨, 염화칼륨, 염화나트륨 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0059] 상기 전도성 염은 도금용액 중의 니켈 농도 100g/l 를 기준으로, 도금용액 중에 $10\sim200\text{g/l}$, 바람직하게는 $50\sim100\text{g/l}$ 의 농도로 포함된다. 전도성 염의 농도가 200g/l 보다 높으면 전류효율이 높아져서 고전류 부위의 도금이 타고 형성된 도금 층의 높은 내부 응력에 의해 균열이 발생하거나 도금된 금속 입자가 고르지 못하고, 전도성 염의 농도가 10 g/l 보다 낮으면 저전류 부위의 도금이 잘 되지 않고, 내식성, 밀착성 등이 떨어진다.

[0060] iii) 착화제

[0061] 다양한 구성성분들이 포함된 니켈플래쉬 도금용액이 구성성분들 간의 물리화학적 반응으로 인하여 변질되는 것을 방지하고 장시간의 사용 및 보존에 따라 안정성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 착화제가 도금용액 중에 첨가된다.

[0062] 본 발명에 따르면 이러한 착화제로는 특히 니켈플래쉬 도금용액 내 불순물인 철이온과의 착화특성이 강한 물질이 사용된다. 즉, 철이온은 안정성이 낮아 산화되어 도금용액 중에 수산화철로 침전되기 쉬운데, 착화제는 도금액을 안정화시킬 수 있는 성분 중에서 특히 철이온과 결합하여 철이온을 안정화하고 공석(철이 니켈과 함께 전기도금 되는 것)을 도울 수 있는 성분으로 적절하게 선택되어져야 한다. 이러한 착화제로는 아민 계, 구연산계, 아미노아세트산 계, 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으며, 보다 구체적인 예로서는 글루콘산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 알킨산소다, 구연산, 주석산, 지오프로피온산에스텔, 알킬크레졸, 정크나후레이트, 티오요소, 이미다졸 등이 사용될 수 있다.

[0063] 상기 착화제는 니켈플래쉬 도금용액에 $0.5\sim10\text{g/l}$, 바람직하게는 $3\sim7\text{g/l}$ 로 첨가된다. 착화제의 농도가 10g/l 보다 높거나 0.5g/l 보다 낮으면 도금 표면의 불량은 물론 도금액의 평형이 깨어져 도금액의 수명이 짧아지게 된다.

[0064] iv) 공석제

[0065] 위에서 나열된 착화제는 철이온과 결합하여 안정화하며, 나아가 공석제, 즉 철이 니켈과 함께 전기도금될 수 있도록 하기 위한 기본적인 특성이 있으나, 철이온의 전기석출에 보다 효과적인 특징을 보이는 공석제를 착화제에 더하여 추가 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 공석제로는 에틸렌이민, 글루콘산소다, 구연산소다가 사용될 수 있으며, 니켈플래쉬 도금용액에 $0.1\sim50\text{g/l}$ 로 첨가된다.

구연산과 구연산소다는 동일한 물질이나 전자는 산이고 후자는 염이다. 따라서 산성의 용액을 만들 경우에는 구연산이 사용되고 산도의 변화가 없어야 하는 용액에는 염이 사용된다. 짐작 가능하겠지만 글루콘산소다도 마찬 가지여서 산성 용액을 만들 경우에는 글루콘산이 사용되며 산도의 변화가 없어야 하는 용액에는 염이 사용된다.

[0066] v) 산화방지제

[0067] 산화방지제는 철이온의 산화로 인한 수산화철의 발생을 방지하기 위하여 첨가되는데, 앞서 설명된 착화제와 함께 도금용액 중의 철이온을 안정화시키는데 기여한다. 이러한 산화방지제로는 강력한 환원제는 아니겠지만 적어도 용액의 전기적 특성을 환원분위기로 만들어 줄 수 있는 성분으로 선택되어야 하는데, 이러한 산화방지제로는 안식향산, 불소수지가 사용될 수 있으며, 도금용액 중에 $0.1\sim25\text{g/l}$ 로 첨가된다.

[0068] vi) 표면개선제(레벨링제) 및 응력감소제

[0069] 상기 니켈플래쉬 도금용액에는 우수한 도금피막의 형성을 위해 표면개선제 및 응력감소제가 첨가된다.

[0070] 상기 표면개선제는 양극에서의 가스발생을 억제하고 음극에서의 전착반응 시 균일한 전자공급을 이루어 도금피막이 평활해지도록 함과 아울러 도금피막이 치밀한 결정조직을 갖도록 하기 위하여 첨가된다.

[0071] 이러한 표면개선제로는 비이온성 계면활성제나 이들의 혼합물 등이 바람직하며, 그 구체적인 예로서는 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 안식향산, 알킨산소다, 지오프로피온산에스텔, 알킬크레졸, 티오요소, 이미다졸 등이 있다. 한편, 종래에는 2-메톡시-1-나프트알데히드, 폴리에틸렌글리콜모노라우릴에테르, 폴리이민 등의 음이온 계면활성제가 주로 표면개선제로 사용되었는데, 본 발명에서도 이러한 음이온 계면활성제의 사용은 가능할 것으로 보인다.

[0072] 상기 응력감소제는 도금피막이 들고 일어나는 것을 방지하기 위하여 첨가된다. 모든 도금피막은 금속입자가 전착될 때에 도금조직의 결함이나 입자배열의 어긋남 등으로 인해 다소의 응력을 지니게 되는데, 특히 일반 니켈

도금의 경우 이러한 현상이 현저하기 때문에 이를 방지하기 위하여 응력감소제가 일반적으로 사용된다. 다만, 니켈플래쉬도금은 도금층이 얇아 응력감소제를 사용하지 않아도 응력현상이 큰 문제가 되지는 않으나, 도금피막의 질 향상을 위해 응력감소제를 도금용액에 첨가한다.

[0073] 이러한 응력 감소제로는 트리데실옥시 폴리(에틸렌옥시)에탄올(III), N-(3-히드록시부틸리멘-P-설파닐산, 디이소데실프탈레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용된다.

[0074] 상기 표면개선제 및 응력감소제는 각각 도금용액 중에 0.1~2.0g/ℓ, 바람직하게는 0.5~1.0g/ℓ의 농도로 첨가된다. 이들의 함량이 2.0g/ℓ 보다 높으면 유기물의 과량으로 도금액이 혼탁해지거나 도금액의 평형이 깨어지기 쉬우며 도금 표면도 전류 범위가 좁아져 고전류와 저전류 모두에서 도금이 되지 않고 겹게 되거나 핀 홀과 피트가 심하게 발생하고, 함량이 0.1g/l 보다 낮으면 니켈 도금층의 응력 때문에 균열이 심하게 발생하고 피트가 생긴다.

[0075] 위에서 설명된 바와 같이 전도도 보조제, 착화제, 공석제 등은 니켈염의 종류에 따라 적절하게 선택되어 니켈플래쉬 도금용액에 첨가되는데, 이렇게 조제된 니켈플래쉬 도금용액은 안정성이 우수하고 불순물에 예민하지 않아 장시간 사용해도 균일한 도금이 이루어진다. 한편 종래기술에서 언급된 pH 완충제도 니켈플래쉬 도금용액에 사용될 필요가 있다.

보충용 도금용액

[0077] 한편 위와 같은 개선된 니켈플래쉬 도금용액을 사용하더라도, 불용성 양극의 경우 사용기간 증가에 따라 도금액이 pH가 점차 낮아져 산성화되는 문제가 남는다. 따라서 사용 중인 도금용액을 희석하여 일정 pH가 유지되도록 하고 도금용액 중에 니켈을 보충하기 위하여, 별도의 보충용 니켈플래쉬 도금용액이 요구된다.

[0078] 이러한 보충용 도금용액으로는 앞서 설명된 조성범위를 갖는 니켈플래쉬 도금용액이 그대로 사용되는데, 다만 황산니켈과 같이 산성을 띠지 않는 중성의 니켈염, 예로서 탄산니켈, 슬파민산 니켈, 초산니켈, 개미산니켈, 불화니켈, 봉불화니켈 등이 사용된다.

[0079] 상기 탄산니켈은 수용성이 극히 낮아 그대로 사용할 수 없으므로 중성 또는 알칼리성 물에 용해될 수 있도록 하기 위한 착화제의 사용이 필요하다. 예로서 탄산니켈에 암모니아수나 슬파민소다를 가하면 알칼리 수용액으로 용해가 되는데, 여기에 암모늄이나 아민계 착화제, 또는 글루콘산, 에틸렌디아민테트라아세트산 등과 같은 착화제를 첨가하여 수용액의 안정성을 향상시킨다. 탄산니켈용액 중 착화제의 혼합비는 0.5~10g/ℓ 정도이다.

[0080] 위와 같은 중성의 니켈플래쉬 도금용액을 보충용액으로 사용하여 소모된 니켈이온을 보충하고 불용성 양극의 사용으로 인한 용액의 산성화를 다시 복원시킴으로서 도금액의 사용수명을 거의 무한정으로 연장할 수 있게 된다.

전기아연도금강판 및 제조공정

[0082] 본 발명에 따르면 전기아연도금강판은 기존의 전기아연도금공정을 그대로 이용하여 제조될 수 있다. 일례로서, 소지철은 먼저 일차 화학적 탈지과정을 거친 후 수세되고, 이어 전해탈지과정, 산세 및 수세되는 일련의 전처리 공정을 거치며, 이후 니켈플래쉬도금 후 전기아연도금 처리된다. 본 발명과 주로 관련된 니켈플래쉬 도금공정과 전기아연도금공정을 살펴본다.

i) 니켈플래쉬 도금공정

[0084] 본 발명에 따르면 니켈플래쉬 도금은 기존의 니켈플래쉬 도금공정에 의할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 니켈플래쉬 도금용액을 이용한 도금공정에 있어서 고려되어야 할 공정조건에 대하여 간략히 살펴보면 아래와 같다.

[0085] 본 발명에 따르면, 상기 니켈플래쉬 도금용액의 pH는 2.0~6.0 범위로 조절될 필요가 있다. pH 2 미만 특히, pH 1.5 이하에서는 도금표면이 어둡고 반광택 상태가 되며, pH 6.0 초과, 특히 6.5 이상에서는 표면 색상이 노랗게 되므로 도금용액의 pH는 2.0~6.0 범위로 조절되는 것이 바람직하다.

[0086] 상기 내켈플래쉬 도금용액의 온도는 50~60°C 범위로 조절될 필요가 있다. 도금용액 온도 50°C미만, 특히 35°C 이하에서는 도금피막의 색상이 어둡고 도금피막의 밀착성이 떨어져 박리현상이 나타나며, 60°C 초과, 특히 70°C 이상이 되면 도금 줄무늬 현상이 심하여 도금 층의 광택이 없어지므로 도금용액의 온도를 50~60°C의 온도범위에서 도금하는 것이 바람직하다.

[0087] 한편, 니켈도금 시의 전류밀도는 10~200A/dm²가 되도록 하는 것이 바람직하다. 그 이유는 인가된 전류밀도 값이 10A/dm² 미만에서는 도금결정립이 크게 자라 도막밀착성이 떨어지고, 200A/dm² 초과에서는 가장자리가 타는 현

상이 일어나 조업이 곤란하기 때문이다.

[0088] ii) 전기아연 도금공정

[0089] 본 발명에 따르면 전기아연 도금은 기존의 전기아연 도금공정에 의할 수 있다. 예로서, 기존에 주로 사용되는 아연도금욕은 황산욕으로서 이 황산욕은 본 발명에 따른 전기아연 도금공정에서 그대로 사용될 수 있다.

[0090] 한편, 본 발명에 따른 전기아연도금강판은 위와 같은 공정을 통해 제조되며, 여기서 강판의 니켈도금층 두께는 $0.01\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하며, 니켈도금층 위의 아연도금층 두께는 $2\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0091] 이하, 본 발명에 따른 실시예 및 이와 비교되는 비교예를 통해 본 발명의 작용 효과상의 우수성에 대하여 살펴본다.

[0092] <비교예 1>

[0093] 비교예 1로서 니켈플래쉬도금을 하지 않고 아연도금만을 실시한 시편을 제조하고, 이의 아연도금피막 상태를 조사하였다.

[0094] 상기 비교예 1의 시편은 기존의 전처리 과정, 즉 일차 화학적 탈지과정을 거친 후 수세하고, 이어 전해탈지과정, 산세 및 수세 과정을 거친 후 전기아연도금함에 의해 제조되었다. 아연도금욕으로는 황산아연 420g/l , 황산암모늄 23 g/l , 황산 12 g/l 이 함유된 황산욕이 사용되었으며, 욕의 온도는 550°C , 전류밀도는 7A/dm^2 로 유지되었다.

[0095] 위와 같은 전기아연도금 결과 비교예 1의 시편 표면은, 도 1에 도시된 바와 같이, 소지철 표면에 존재하는 표면 결함에 대응하여 전착아연의 결정입자가 그대로 표면으로 돌출되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 불량한 피막 형성의 원인은 소지철 표면의 특성이 전착아연의 결정형성에 영향을 주어 그 특성이 그대로 투영되는 것이다. 이러한 이유로 소지철의 표면 특성에 영향을 덜 받는 니켈플래쉬도금과 같은 하지도금층이 필요한 것이다.

[0096] <비교예 2>

[0097] 비교예 2로서 기존의 니켈플래쉬 도금공정에 따른 니켈도금피막을 갖는 시편을 제조하고, 이의 표면 상태를 조사하였다.

[0098] 상기 비교예 2의 시편은 비교예 1의 시편 제조 시의 전처리 과정을 동일하게 거쳤으며, 이렇게 전처리 과정을 거친 후 기존의 니켈플래쉬도금액에서 플래쉬도금되었다. 니켈플래쉬 도금욕으로는 전체 용액 중 니켈 함량이 50g/l 가 되도록 황산니켈이 첨가되고, 황산암모늄은 30g/l , 에틸렌글리콜은 3g/l , 봉산은 30g/l 으로 첨가된 도금욕이 사용되었다. 그리고 도금욕의 온도는 55°C , pH 2.3, 전류밀도는 7A/dm^2 이었다. 이와 같은 기존의 도금 조건에 따른 니켈 부착량은 대략 250mg/m^2 이상으로 비교적 두꺼운 것이 특징이다.

[0099] 위와 같은 니켈플래쉬 도금결과 비교예 2의 시편 표면에는, 도 2에서 보듯이, 도 1에 따른 전기아연도금피막과 달리, 소지철 표면에 존재하는 표면결함, 얼룩 등이 나타남이 없이 대체로 평활한 도금피막이 형성되었음을 확인할 수 있다. 그러나, 도 2에서 확인할 수 있듯이, 이러한 니켈피막은 결정립의 조직간 응력이 강하여 미세한 균열이 나타나는 문제가 있다. 이러한 결정립의 균열은 내식성 저하의 원인이 될 수는 있다.

[0100] <비교예 3>

[0101] 비교예 3으로서 비교예 2에서와 같은 기존 니켈플래쉬 도금 후 비교예 1에서와 같은 기존의 아연도금을 실시하여 니켈플래쉬 도금피막 및 아연도금피막을 갖는 시편을 제조한 후, 이의 표면 상태를 조사하였다. 전처리 과정, 니켈플래쉬도금액 및 아연도금액의 조성, 도금 조건은 각각 비교예 1, 2에서와 동일하였다.

[0102] 위 공정을 거쳐 제조된 비교예 3에 따른 시편 표면의 아연피막은, 도 3에서 보듯이, 도 1에서와 달리 소지시편 상에 존재하는 어떠한 형태의 얼룩이나 결함의 흔적이 돌출되지 않았다.

[0103] 다음의 실시예에서는 본 발명에 따른 니켈플래쉬도금이 기존의 것과 기능 및 특성이 어떻게 다른지, 그리고 최종 공정인 전기아연도금 후의 표면이 기존의 것과 어떠한 차이가 있는지 그 차별성과 우수성을 확인할 수 있을 것이다.

[0104] <실시예 1>

[0105] 실시예 1로서 본 발명에 따른 니켈플래쉬 도금공정을 거쳐 니켈피막이 형성된 시편을 제조하고, 이의 피막 상태

를 조사하였다.

[0106] 상기 실시예 1의 시편의 니켈플래쉬 도금 전 전처리 과정은 비교예 1에서와 동일하였으며, 니켈플래쉬 도금용액은 니켈 함량이 30g/l 가 되도록 황산니켈이 첨가되며, 전도성 염으로 황산암모늄이 50g/l , 산화방지제로 안식향산이 2g/l , 착화제로 글루콘산 5g/l , 표면개선제(레벨링제)로 사카린 2g/l , 도금용액 중 불순물의 농축을 억제하는 공석제로서 에틸렌이민 0.5g/l , 응력감소제로서 트리데실옥시풀리(에틸렌옥시)에탄올 0.2g/l , 완충제로서 봉산 30g/l 를 함유하는 수용액이 사용되었다. 옥의 온도는 55°C , pH 2.3, 전류밀도는 7A/dm^2 이었다.

[0107] 위와 같은 니켈프래쉬도금 결과 니켈의 부착량이 50mg/m^2 로 비교적 적지만, 도 5에서 보듯이, 소지면에 존재하는 표면결함, 얼룩 등이 나타나지 않는 평활한 니켈도금피막을 얻을 수 있었다. 그리고 결정립 조직 간에 미세한 균열이 나타나는 비교예 2에 따른 니켈피막과 달리, 실시예 1에 따른 시편 표면의 니켈피막은 그와 같은 미세균열이 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 이 미세균열이 없으면 피막이 얇아도 내식성 저하되지 않고 그만큼 니켈 소모량도 적어 생산원가를 낮출 수 있다.

[0108] <실시예 2>

[0109] 앞서 실시예 1에 따른 니켈플래쉬도금액과 착화제, 공석제, 산화방지제 등 본 발명에 따른 첨가제가 포함되지 않은 비교예 2에 따른 기존의 니켈플래쉬도금액을 각각 15일간 같은 조건에서 사용한 후, 각각의 도금용액의 성상을 비교해 보았다.

[0110] 도 6을 참조하면, 실시예 1에 따른 니켈플래쉬도금액(왼쪽 병)은 원래의 색상을 그대로 유지하고 있고 아무런 침전물도 보이지 않는 반면에 비교예 2에 따른 기존의 니켈플래쉬도금액(오른쪽 병)은 색상이 흡어지고 바닥에 침전물이 많이 생긴 것을 볼 수 있다. 이는 실시예 1에 따른 니켈플래쉬도금액은 기존의 니켈플래쉬도금액보다 불순물의 농축이나 침전물이 생기지 않아 우수한 품질의 도금을 시행할 수 있을 뿐만 아니라 액수명도 길어 경제적이라는 것을 말해주는 것이다.

[0111] 본 발명에 따른 니켈플래쉬도금액은 불순물, 특히 Fe가 니켈과 함께 공석하여 도금액에 농축되는 것을 방지하며 아울러 산화방제가 철이온의 산화를 억제하여 수산화철로 침전되는 것을 사전에 차단한다.

[0112] <실시예 3>

[0113] 위의 실시예 2에서와 같은 현상의 입증을 위해, 실시예 1에 따른 니켈플래쉬도금용액에 불순물로서 철성분이 약 5g/l 되도록 황산제일철을 첨가하여 10l 의 실험용 니켈플래쉬도금액을 제조한 후, 니켈플래쉬 도금을 실시해 보았다. 양극은 불용성 양극을 사용하고 음극은 철소지에서 철의 용출을 차단하기 위해 석도금 강판을 사용하였으며, 전류밀도 7A/dm^2 에서 약 2시간 도금하고 도금용액의 조성변화를 분석하여 아래의 표 1에 나타냈다.

표 1

구 분	도금 전	도금 후	비 고
Ni 금속(g/l)	31.7	29.8	1.9g 석출
Fe 금속(g/l)	5.4	4.3	1.1g 공석
pH	1.6	1.3	0.3 감소

[0115] 위 표 1에서 볼 수 있듯이, 도금 종료 후 1l 의 도금액에서 니켈은 약 1.9g , 철은 약 1.1g 줄어들었고 도금액의 pH 1.6에서 pH 1.3으로 다소 낮아졌다. 이와 같은 결과에 따르면, 실시예 1에 따른 니켈플래쉬도금액은 불순물인 철분이 니켈과 함께 공석되어 철분의 농축을 억제하는 기능이 있음을 보여준다.

[0116] 통상적으로 니켈플래쉬 도금용액 중의 철분 증가는 수세수로부터 넘어오는 경우와 산성용액에서의 철소지의 용해에 의한 것이 원인이 되는데, 이러한 철분이 니켈과 함께 공석되어 소모되지 않으면 계속 도금액에 농축될 수밖에 없다. 본 발명은 이러한 문제를 해결한 것이다.

[0117] 한편 위의 표 1에서 보듯이 불용성 양극 사용 시 도금용액의 수소이온 농도가 증가한다. 이러한 도금액의 산성화는 다음의 실시예 4에서 보듯이 중성의 니켈플래쉬도금액의 보충을 통해 낮아진 도금액의 pH를 다시 원상대로 조정할 수 있으며 아울러 소모된 니켈을 보충할 수 있다.

[0118] <실시예 4>

[0119] 니켈염으로 황산니켈 대신에 탄산니켈을 사용한다는 점 이외에는, 실시예 1에서와 조성이 동일한 니켈플래쉬도

금액을 제조하였다.

[0120] 탄산니켈은 수용성이 큼지 않아 그대로 사용할 수 없으므로 중성 또는 알칼리성 물에 용해될 수 있도록 몇 가지의 착화제가 사용된다. 구체적으로, 니켈 함량이 30g/l 이 되도록 탄산니켈을 25% 암모니아수로 용해한 후, 용액 전체에 대하여 글루콘산 5g/l, 에틸렌디아민테트라아세트산 2g/l 을 첨가하여 안정화시킴에 의해 탄산니켈 용액을 조제한 후, 이 탄산니켈용액에 실시예 1에서와 같은 첨가제를 첨가하여 보충용 니켈플래쉬 도금용액을 조제하였다.

[0121] 위와 같이 조제된 보충용 도금용액은 pH가 6.7이었고, 이러한 보충용 도금용액 1l 를 실시예 2에서 15일간 사용된 10l 의 도금액에 보충하여 그 조성을 조사하였다. 조사 결과는 아래의 표 2에 게시되어 있다.

표 2

구 분	보충 전	보충 후	비 고
Ni 금속(g/l)	29.8	32.7	2.9g/l 보충
Fe 금속(g/l)	4.3	4.3	-
pH	1.3	1.7	0.4 증가

[0123] 위의 표 2의 결과는, 본 발명에 따른 보충용 도금용액을 사용하면, 니켈 도금 중 니켈플래쉬도금용액에서 소모된 니켈이온의 보충이 가능하며 불용성 양극의 사용으로 인하여 산성화된 도금용액을 다시 원래의 상태로 복원시킬 수 있으므로, 니켈플래쉬 도금용액의 사용수명을 거의 무한정 연장할 수 있음을 말해준다.

<실시예 5>

[0125] 실시예 5로서, 실시예 1의 니켈플래쉬도금액을 이용한 니켈도금 후 비교예 1에서와 같은 통상의 전기아연도금을 실시하여 니켈피막과 아연피막을 구비하는 시편을 제조하되, 시편 표면의 니켈도금 부착량을 0mg/m², 50mg/m², 100mg/m², 200mg/m², 300mg/m² 로 달리하면서 아연도금시편의 표면특성 및 내식성을 평가하였다. 그리고 이러한 실시예와 함께 앞서 살펴본 비교예 1, 3에 따른 시편에 대해서도 표면특성 및 내식성을 함께 평가해 보았다. 그 결과는 아래의 표 3에 게시되어 있다. 평가에 사용된 시편들의 아연도금피막은 20g/m²였다.

표 3

구 분	내식성(분)	도금밀착성	도장성	비 고
비교예 1	180	△	◎	Ni 0 g/m ²
비교예 3	230	○	◎	Ni 350 g/m ²
실시예 5a	180	△	◎	Ni 0 g/m ²
실시예 5b	230	○	◎	Ni 50 g/m ²
실시예 5c	270	○	◎	Ni 100 g/m ²
실시예 5d	260	○	◎	Ni 200 g/m ²
실시예 5e	290	○	◎	Ni 300 g/m ²

[0127] 위 표 3에서, 내식성 평가는 5% 염수분무기를 이용하여 적청 발생시간(전표면적의 5% 이상 적청 발생시까지의 시간)을 측정한 것이며, 도금밀착성 평가는 180도 굽힘시험으로 굽힘선단부의 도금피막의 손상 상황을 관찰하는 방식으로 진행되었다. 표 3에서, ○는 손상제로 혹은 미세 크랙(crack)이 발생하는 정도, △는 큰 크랙의 발생 또는 도금편의 박리가 확인되는 경우, 그리고 ×는 광범위하게 도금박리가 일어나는 경우를 나타낸다. 도장성은 도금시편을 통상의 조건으로 화성처리 및 전착도장한 뒤에 크로스컷(Cross-cut) 및 테이프 테스트(Tape test)로 도막밀착성을 평가하는 방식으로 진행되었다. 평가는, 전혀 박리가 일어나지 않은 경우 ◎, 박리부의 면적이 전체의 5%이내인 경우 ○, 박리부의 면적이 전체의 50%이내인 경우 △, 전체의 50% 이상의 면적에서 박리가 일어나는 경우 ×로 표시하는 방식으로 하였다.

[0128] 위의 표 3에 나타낸 아연도금시편의 물성을 비교하면 니켈부착량이 증가할수록 내식성이 향상되는 경향이 있으나 그 차이는 크다고 볼 수 없었다. 도장성 또한 대체로 비슷하였으나, 니켈플래쉬도금을 한 것과 하지 않은 것은 내식성과 도금밀착성에서 현저히 차이가 났다. 비교예 3과 실시예 5a 내지 5e를 비교하면, 본 발명에 따라 형성된 전기아연도금피막은 니켈부착량이 50mg/m² 정도로 비교적 적음에도 불구하고, 그 물성은 니켈부착량이 300mg/m² 이상인 기존의 전기아연도금피막과 비교하여 전혀 손색이 없었다.

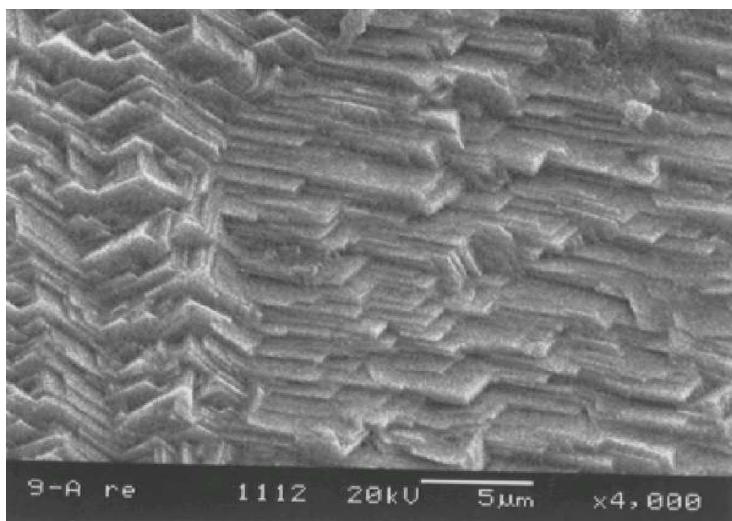
- [0129] 한편, 참고를 위해 도 7a 내지 도 7e에 표 3에 기재된 실시예 5a 내지 5e에 각각 대응하는 시편들의 표면조직 사진을 게재하였다.
- [0130] 이상 본 발명의 특정 실시예에 관하여 도시하고 설명하였지만, 하기의 특허청구범위에 기재된 발명의 기술적 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명은 다양하게 수정 및 변경될 수 있고 또 이것이 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다는 것이 이해될 필요가 있다.

도면의 간단한 설명

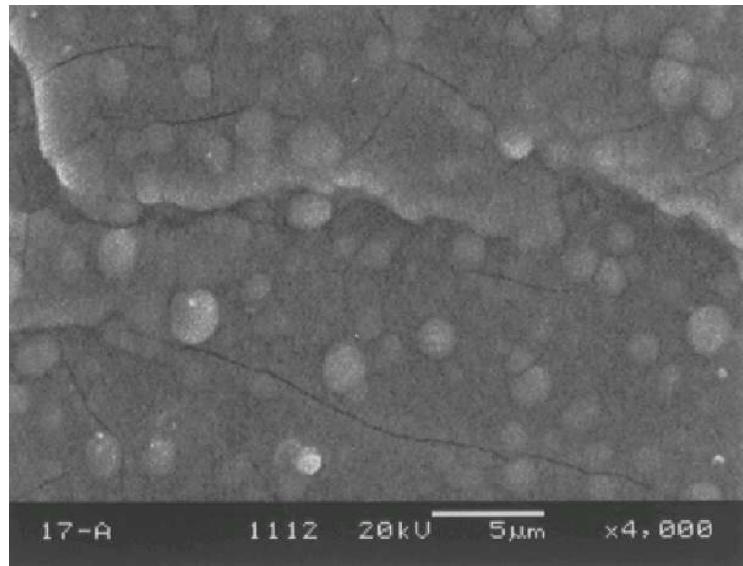
- [0131] 도 1은 전기아연도금만 행해진 시편 표면의 전자주사현미경 사진(배율 X4000),
- [0132] 도 2는 니켈플래쉬도금만 행해진 시편 표면의 전자주사현미경 사진(배율 X4000),
- [0133] 도 3은 니켈플래쉬도금 위에 전기아연도금이 행해진 시편 표면의 전자주사현미경 사진(배율 X4000),
- [0134] 도 4는 종래 니켈플래쉬도금액의 사용일수(가로축) 증가에 따라 Fe 농축량(세로축, ppm)이 증가함을 보여주는 그래프,
- [0135] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 도금용액을 이용하여 니켈플래쉬 도금피막만 형성된 시편 표면의 전자주사현미경 사진(배율 X1500),
- [0136] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 니켈플래쉬 도금용액과 종래의 니켈플래쉬 도금용액을 15일간 동일 조건에서 사용한 후의 성상을 비교한 사진,
- [0137] 도 7a 내지 도 7e는 본 발명의 실시예에 따른 니켈플래쉬 도금용액을 이용한 니켈도금양을 각각 0mg/m², 50mg/m², 100mg/m², 200mg/m², 300mg/m²로 달리하면서 20g/m²의 전기아연도금피막을 형성한 시편들의 표면 전자주사현미경 사진(배율 X500)이다.

도면

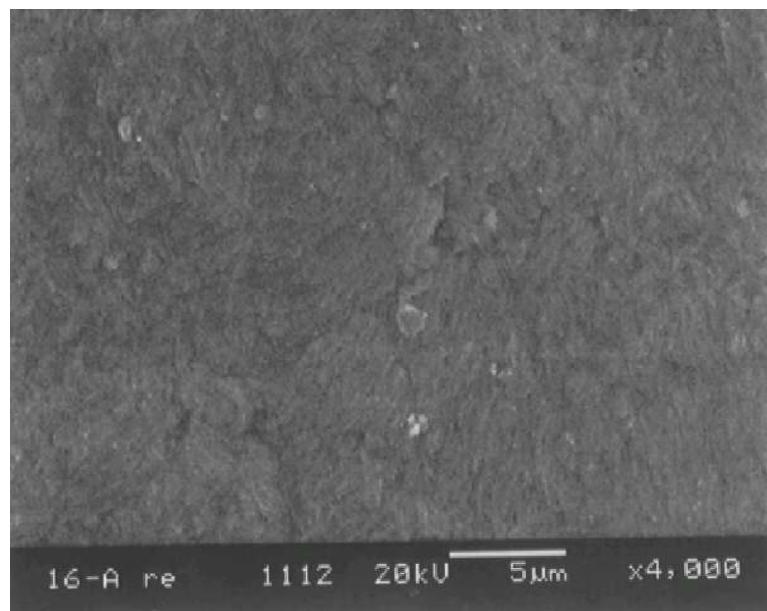
도면1



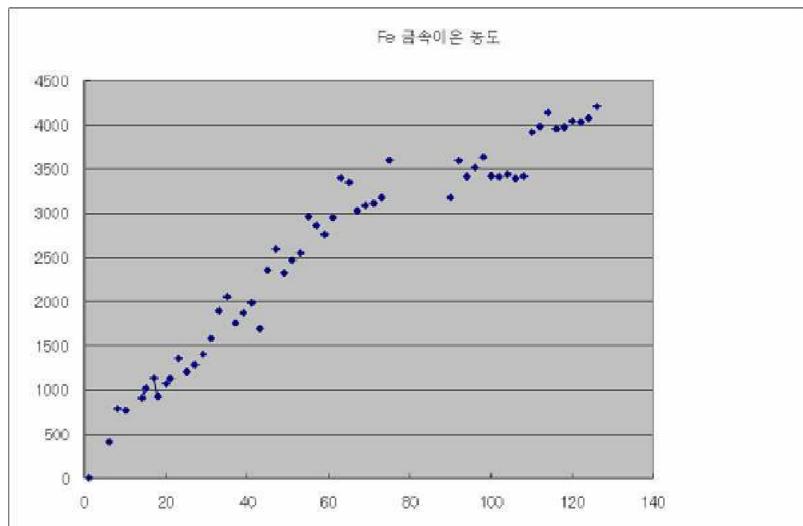
도면2



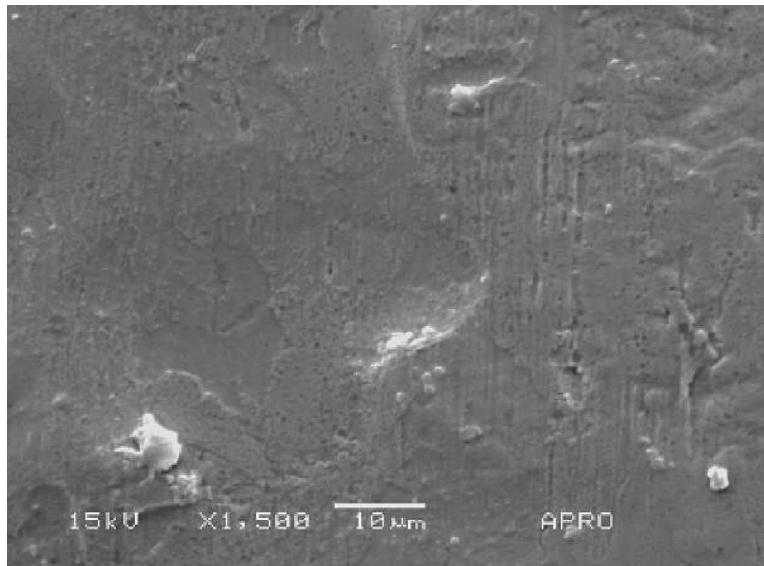
도면3



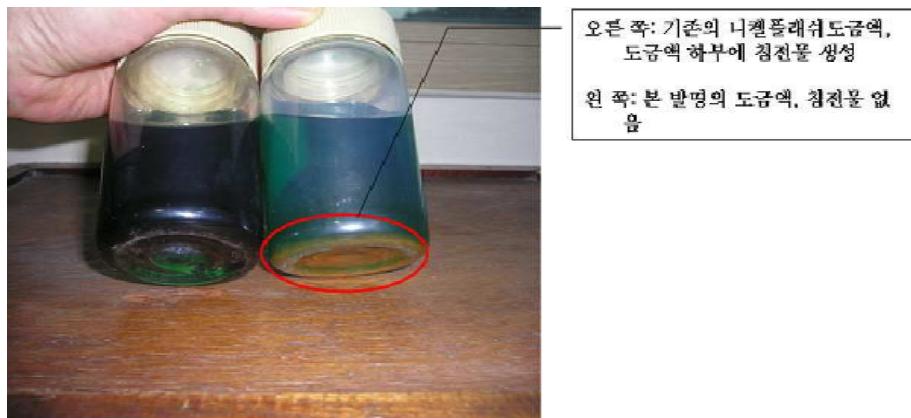
도면4



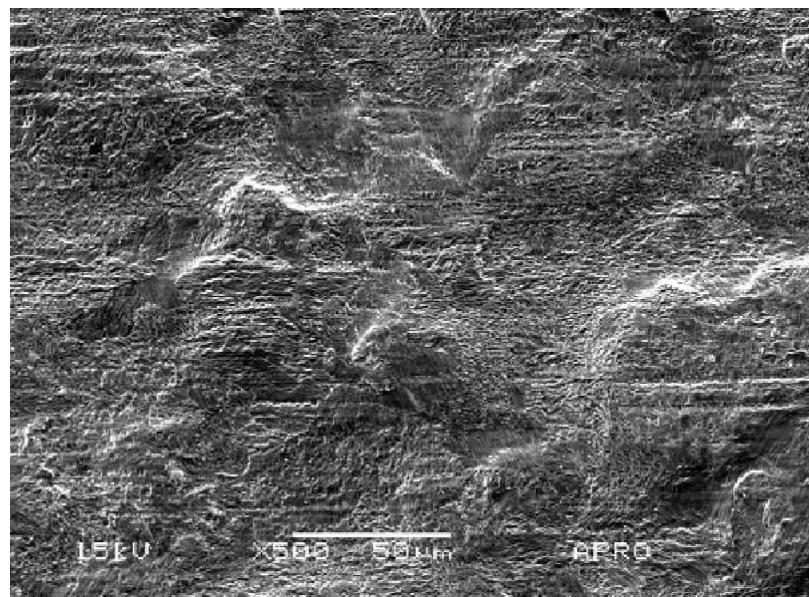
도면5



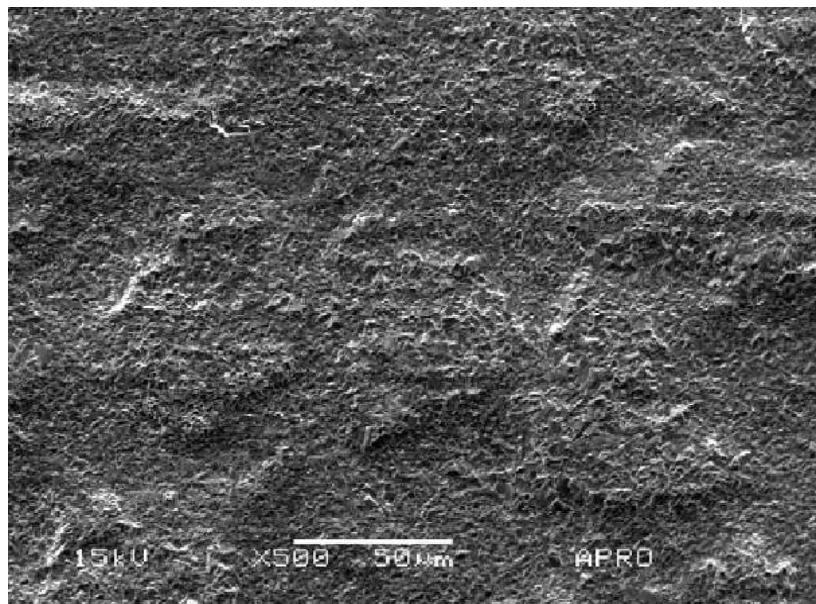
도면6



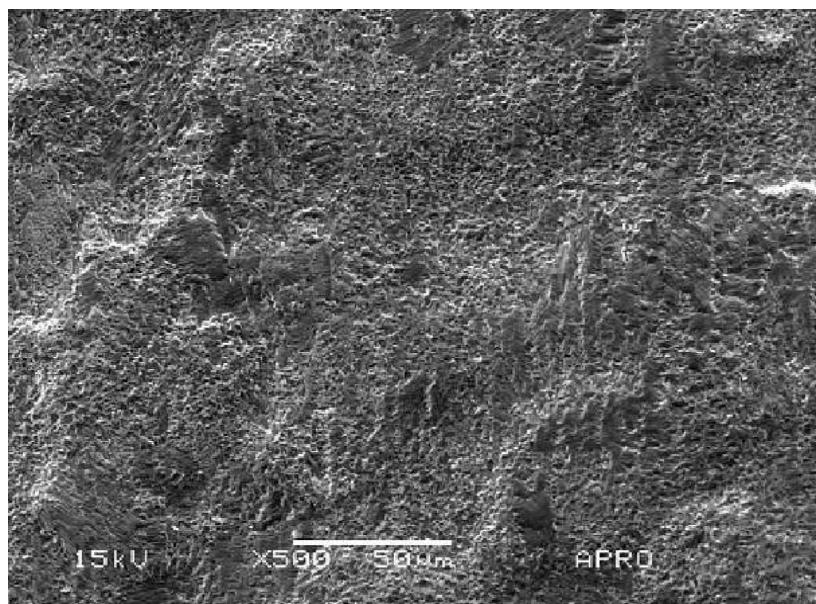
도면7a



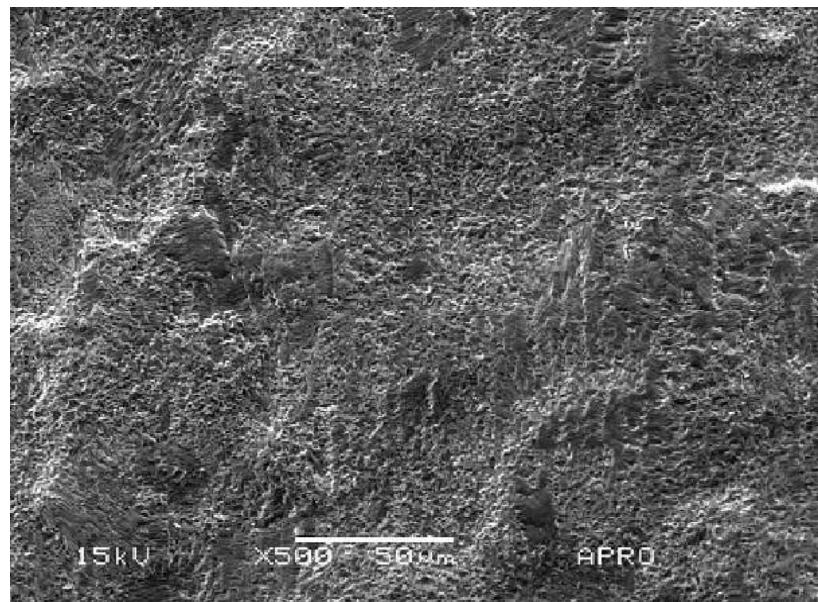
도면7b



도면7c



도면7d



도면7e

