(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C23C 22/78

(45) 공고일자 2005년04월20일
(11) 등록번호 10-0484596
(24) 등록일자 2005년04월13일

(21) 출원번호 10-2002-0067183
(22) 출원일자 2002년10월31일
(65) 공개번호 10-2004-0038292
(43) 공개일자 2004년05월08일

(73) 특허권자 윤명중
서울특별시 강남구 도곡동 193-42 벨라빌 401호

(72) 발명자 이용진
전라남도순천시조례동왕지현대산업개발아파트101동-606호

전유택
전라남도순천시조례동대림아파트205동803호

정용수
전라남도순천시연향동동부아파트101동-911호

(74) 대리인 김철수

심사관 : 조지훈

(54) 내식성이 우수한 유무기 복합형 아연도금강판용 크로메이트 대체 처리 용액을 이용한 아연도금강판의 제조방법

요약

본 발명은 아연도금 강판표면에 크로메이트 처리를 생략하고도 내식성이 우수한 크롬프리(Cr-free) 아연도금강판용 크로메이트 대체처리 용액을 이용한 아연도금강판의 제조방법에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 아연도금강판에 이 크로메이트대체 처리 용액을 롤코팅(Roll Coating)으로 도포처리하므로써 내식성을 가지도록 한 표면처리 강판의 제조방법에 관한 것이다. 여기에 사용되는 용액은 유무기 복합형으로서 용액안정성이 뛰어나고 반응성이 우수하며 아연도금층과 반응한 후에 형성되는 피막은 우수한 내식성과 미려한 외관을 가지는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 내식성이 우수한 본 발명상의 아연도금강판 피막의 단면을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명상의 크롬프리수용액 안정성을 확인하기 위하여 포스페이트계물질의 가용성을 시험한 결과를 도식적으로 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명상의 일실시예로서 몰리브덴을 첨가함에 따른 내식성 향상 효과를 염수분무시간별 백청발생면적(%)으로 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명상의 발명제로서의 발명제 번호별 초기 백청발생시간을 도표로 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 아연도금강판 표면에 크로메이트 처리를 생략하고도 내식성이 우수한 크롬프리(Cr-free) 전기아연도금 강판용 크로메이트 대체처리용액을 이용한 아연도금강판의 제조방법에 관한 것이다.

즉, 본 발명은 전기아연도금강판에 저온에서도 반응성이 우수하며 용액 안정성이 뛰어난 본 발명상의 대체처리 용액을 롤코팅(Roll Coating)으로 도포처리하므로써 내식성을 가지는 표면처리강판을 제공하고자 한 것으로 아연도금층과 반응 후 형성된 피막은 우수한 내식성과 표면 외관이 미려한 것을 특징으로 한다.

국내 및 국외 냉연제품 생산업계 및 기타 철강을 소재로 한 표면처리 업계에서는 최종 후처리로 크로메이트 처리와 인산염처리와 같은 화성처리를 행하여 제품을 생산하고 있다. 이 중 크로메이트 코팅은 저렴한 처리공정으로서 아연도금강판에 우수한 도장 밀착성과 내식성을 부여한다. 그러나 크롬(Cr)은 대표적인 공해물질로서 작업자와 환경에 심각한 피해를 입히기 때문에 이에 대한 규제법이 소재 선진국들에서 제정되기 시작하여 그 시행을 앞두고 있는 실정이다.

또한, 크로메이트 처리된 강판의 경우 공정상 6가 크롬(Cr^{+6})이 폐수로 발생하고 폐수처리에 많은 비용과 시간이 소모될 뿐 아니라, 국제 크롬 사용규제에 따라 사용이 곧 금지될 것으로 알려져 있다.

따라서, 지금까지의 크로메이트 관련 연구는 이제 더 이상 진행이 되지 않고 있으며 크롬을 대체할 수 있는 물질을 개발하기 위한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 처음에는 크롬 중 6가 크롬이 3가 크롬보다 유독성이 크기 때문에 크롬 6가를 줄이고 100% 크롬3가 용액을 개발하기 위한 연구가 진행되었으나 기본적으로 크롬을 없애고자 하는 것이 아니었고 또한 100% 크롬3가 용액은 내식성과 가격측면에서 기존의 크로메이트 용액을 대체할 만한 장점을 지니지 못했다. 따라서 크롬을 대체하고자 하는 쪽으로 연구가 시작되었다.

이 중 현재 크롬 대체물질로서 무기질 원소들을 기본으로 하여 Mo,W,Ti,Zr,Co,Ce 등으로 구성되어 있는 새로운 형태의 화학물질들이 무독성의 대체물질로서 연구대상이 되고 있다.

그리고 최근에 US 5,607,521 에 따르면 새로운 몰리브덴산염(Molybdate) 공정을 개발하여 크롬을 대체하여 아연도금강판 처리용으로 개발했다. 소위 "몰리포스(MolyPhos)"라 불리우는데 몰리브덴산염(Molybdate)과 오소인산(Orthophosphoric acid)을 사용하고 있다.

Mo/P의 질량(molar)비율이 0.33 0.66 인 몰리포스(MolyPhos) 33과 66의 제품은 각각 60℃에서 2분간 침지하는 공정을 쓰고 있다. 몰리포스(MolyPhos)로 부동태화 처리된 아연도금강판의 내식성은 낮은 PH와 옥외 폴로 시험에서는 기존의 크로메이트 용액에 상응하는 특성을 가지나 염수분무시험에서는 오히려 내식성이 나쁘게 관찰되며 경제적인 측면에서 크로메이트 용액보다 7배나 더 비싸다는 단점을 갖는다. 이외에도 많은 연구기관들에서 몰디브덴산염(Molybdate)을 이용한 크롬대체물질을 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

한편, 최근 연구논문에 따르면 무기물들이 아닌 유기물을 사용하여 강판의 화성처리를 하고자 하는 방법이 시도되고 있다. 이러한 유기물질로 알콕시실란(alkoxysilane)이 크로메이트와 인산염의 대체물질로서 최근에 등장하였다. 알콕시실란(alkoxysilane)은 Y-Si(OR)의 화학식으로 표기되며, Y는 비닐(vinyl), 아미노(aminno), 에폭시(epoxy), 메르캡토(mercapto)와 같은 유기작용기(organofunctional group)로서 페인트 수지로 침투하여 부착력을 증대시키는 역할을 한다. OR은 $-OCH_3$, $-OC_2H_5$와 같은 알콕시(alkoxy)기로서 수용성 SiOH가 금속소지층에 화학적 결합을 한다.

삭제

삭제

알콕시실란(alkoxysilane)은 피막의 내식성과 도막밀착성을 증대하는데 탁월한 효과가 있으나 가격이 크로메이트 처리에 비해 수십배 비싸기 때문에 산업상적용에는 제한되고 있다. 또한 생산성이 낮기 때문에 가까운 미래에 당장 현실화되기 어렵다는 단점을 갖는다. 이외에도 현재 많은 물질들이 크롬 대체를 위한 후보로 연구되고 있으나 그에 대한 결과는 극히 제한적으로 발표되고 있다.

미국 특허 US 5,693,153 에 따르면 크롬대체 용액으로서 끓는 물에 1% $LiNO_3$와 10%의 $Al(NO_3)_3$ 그리고 10%의 알루미늄실리케이트를 첨가하여 침지케하는 방법으로서 내식성을 부여하는 방법이 제시되고 있으나 이 공정은 용액의 온도가 높아야 되며 처리시간이 길어 연속공정인 용융아연도금 후처리 라인에의 적용은 불가능하다.

따라서, 크롬에 못지않게 가격이 싸면서 흔하고 저부착량(100mg/㎡이하)으로도 내식성이 우수한 강판대체물질 개발이 활발히 진행되고 있으나 크롬과 비슷한 부착량 100mg/㎡으로 크롬만큼의 내식성을 가지는 물질로 표면처리된 아연도금강판은 아직 개발되지 않은 상태이다. 그러나 최근에는 간간히 상대적으로 유기물과의 혼합으로서 고부착량으로 크롬을 사용하지 않은(Cr-free) 신제품들이 개발되어 지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구와 실험을 행하였고 그 결과 본 발명을 제안하게 되었다. 본 발명자들은 무기계통의 물질만으로 저부착량(100mg/㎡내외)범위에서 아연도금강판에 처리하여 내식성을 확보하고자 하는 많은 연구가 진행되었으나 무기계만으로는 그 한계가 있다고 판단되었으므로 따라서 본 발명에서는 유기수지 계통의 용액을 첨가하여 유무기 복합형으로 피막처리하여 내식성을 확보하고자 하였다.

또한, 액안정성을 가지도록 하고 에너지 절감효과를 위해 용액 자체 온도는 상온상태에서 코팅하여 약 PMT 80℃에서 건조하여 피막을 형성시키는 기술적 목표를 갖도록 하였다.

기존의 크롬공정은 용액 자체 온도를 40~50℃정도로 유지하면서 코팅공정을 하고 있으나 침전물이 발생하여 롤(Roll)이나 저장탱크 그리고 공정상에 문제를 가지므로 이를 개선하는 방향으로 용액 개발을 진행하였다.

즉, 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해 아연도금강판에 본 발명제를 롤코팅(Roll Coating)으로 도포한 후 내식성을 가지는 표면처리강판을 제조할 수 있도록 유무기 복합형 크롬프리(Cr-free)용액 즉, 크롬대체용액을 아연도금강판에 도포하여서 된 아연도금강판을 제공함을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

즉, 본 발명은 아연도금강판에 본 발명상의 크로메이트 대체 물질로 표면처리하여 강판을 제조하기 위한 것으로, 저온에서 아연과 우수한 반응성을 가지는 것을 특징으로 하며 내식성을 향상시키기 위한 물질로서 알루미나, 포스페이트, 몰리브덴의 1종 내지는 2종 이상을 혼합하여 만든 PH 0.5~2.5 범위의 산성용액으로서 그 농도 범위가 0.05mg/L ~ 0.2mg/L가 되도록 한 용액에 테트라에틸실리케이트(Tet

raethysilicate) 또는 알루미나이트레이트 또는 몰리브덴 화합물, 또는 이들의 혼합물을 농도범위 0.02vol% ~ 0.10vol%로 첨가한 크롬대체용액(Cr-free solution)으로 아연도금강판을 표면처리함을 요지로 한다. 테트라에틸실리케이트는 용액안정성과 아연과의 반응성을 좋게하기 위해 첨가하며, 0.02vol%미만의 첨가인 경우 그 효과가 나타나지 않고, 0.10vol%를 첨가하면 아연과의 반응이 열화되고, 특히 저온 반응성에 악영향을 미친다.

또한 이 용액에 사용할 부물질 첨가제로서는 가공성 및 내식성이 뛰어나다고 알려져 있는 우레탄 수지(BF Goodrich사의 Sancure 825 혹은 제일공업제약사의 슈퍼플랙스(Superflex)100 혹은 인코레즈(INCOREZ)사의 W 830/256 혹은 DIC사의 스펜숀(Spensol)L512)를 2~10중량% 되게 하여 첨가하며, 수성액의 속건성 및 도포성을 향상시키기 위하여 물과 친화력이 있는 알코올 계통의 용제를 사용하는 것이 좋은데 가장 바람직하게는 노르말 부탄올(n-Butanol)이 가장 좋지만 냄새가 많이 발생하기 때문에 현장 도포시에는 좋지 않다. 따라서 본 발명에서는 내지문용액이 수지에 강판 도포시 용액의 습윤성(Wetting property)을 향상시켜 주는 기능을 하며 소부 건조시에는 낮은 온도에서도 휘발성이 좋아 도막에 건조 후 도막에 남아있는 것이 없어야 한다. 따라서 본 발명에서는 분자량이 낮은 메탄올, 에탄올 또는 이소 프로필 알코올 계통의 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 그리고 투입하는 함량도 용액전체에 대하여 2~10중량%가 좋으며 가장 바람직하게는 3~5중량%되게 첨가하므로써 적정한 용제효과를 나타내면서도 지나친 주・부물질의 과용해를 막아주게 되며, 따라서 용액안정성이 우수하며 표면외관이 우수한 아연도금강판을 제조한다.

여기에서, 본 발명자들의 연구 결과 본 발명상의 산성용액의 농도가, PH 0.5 이하이면 물질이 가지는 성분의 특성을 발휘하지 못하고, 또한 PH 2.5 초과인 경우에는 침전이 발생될 뿐아니라 특히 아연과의 반응성이 나빠지므로 용액안정성 측면에서 상온에서도 아연과의 반응성이 우수한 PH 0.5 ~ 2.5 범위의 농도 0.05mg/L ~ 0.2 mg/L의 산성용액으로 처리하여야 함을 알게 되었다.

여기에서, 산성용액을 실험결과(청구항 2항) 용액으로 되는 것이 매우 양호한 물성과 우수한 강판표면의 피막형성을 가져오는 것을 알게 되었다. 이하 본 발명을 실시예를 들어 본 발명의 구성을 보다 구체적으로 상세히 설명한다.

[실시예]

전술한 바와 같이 용액안정성과, 아연도금강판과의 저온 반응성 및 피막의 미려한 외관과 저부착량으로도 뛰어난 내식성을 가지는 용액을 제조하고 이 용액을 이용한 아연도금 강판을 제조하기 위하여 주물질과 부물질을 각기 나누어 실시하였다.

주물질을 선정하기 위하여 금속 물질로서 몰리브덴, 알루미나 그리고 실리콘 화합물인 실리케이트계인 테트라에틸실리케이트(Tetraethlysilicate)을 사용하였다.

전이금속 물질과 옥소(oxo)-음이온으로 구성된 비활성물질의 합성을 통해 금속물질인 몰리브덴과 알루미늄 그리고 포스페이트계 물질과 합성을 하였으며, 용액 안정성 측면에서 세정수에 9:1의 비율로 혼합하여 교반후 이루어진 수용액에서의 안정성 여부를 아래 표1에 정리하였다.

표1. 크롬프리 수용액 안정성

물질	안정성	pH
소디움 포스페이트	안정(침전 무)	10.85
Zn 포스페이트	침전 발생	-
포타슘 포스페이트	안정(침전 무)	4.67
마그네슘 포스페이트	침전 발생	-
소디움 몰리브덴	안정(침전 무)	7.84
암모늄 몰리브덴	침전 발생	-
보레이트	안정(침전 무)	11.69
알루미나	안정(침전 무)	2.71

포스페이트계 물질로는 포타슘 포스페이트와 소디움 포스페이트가 용액 안정성면에서 우수함을 알게 되었다. 한도인 PH 4.67의 포타슘 포스페이트 물질을 선정하여 보레이트와 알루미나 몰리브덴과 각각 이원계로 혼합하여 가수화 반응 실험을 행하였던 바, 그 결과를 도2처럼 전이 금속과 혼합하여 그 상태를 나타내었다.

상기 실험을 근거로 하여 복합체 용액을 아래 표2에 정리하였다.

표2. 크롬대체 용액의 성상(실시예1 ~ 실시예5)

구분	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
주물질	몰리브덴	실리케이트	몰리브덴	알루미나	알루미나
부물질	보레이트 포스페이트 알루미나	포스페이트 메탄올	보레이트 포스페이트 실리케이트	포스페이트 실리케이트 메탄올	포스페이트 Cr 실리케이트
안정성	침전발생	안정(침전무)	안정(침전무)	안정(침전무)	안정(침전무)
피막 색상	무	무	무	무	녹색

실시예 5번 샘플의 경우 비교 실험을 위해 크롬을 5vol% 미량 첨가하여 그 영향을 비교 실험하였다.

무기계 금속 물질인 몰리브덴과 알루미나 그리고 음이온 비활성 물질인 실리케이트와 포스페이트를 혼합하여 상기 4가지 용액과 비교제로서 크롬을 첨가한 실시예 5번을 비교해보면 크롬이 약 5% 첨가 하였을 때가 내식성이 가장 우수하였다. 크롬을 전혀 함유하지 않은 경우는 실시예4 용액의 내식성은 크롬대비 약 1/3 정도이나 낮은 부착량으로서는 우수한 내식성을 가진다고 판단할 수 있다. 내식성이 가장 우수하였던 실시예 5번 용액으로 처리한 아연도금강판 표면을 EPMA로 분석한 결과 성분 조성을 보면은 Cr이나 Si는 거의 표면에서 1%이하로서 피막의 역할을 할 수 없으리라 추정되며 5% 이상인 Al과 그 산화물(oxide) 그리고 PO_4에 의해 전이금속과 oxo-음이온 비활성 물질의 적절한 합성으로 부동태 피막을 형성시켜 부식 억제 효과를 얻은 것으로 추정된다.

표3. 크롬대체용액 처리한 필름의 화학성분조성(중량%)

구분	Al	O	Si	P	Cr	K	Zn
At%	5.56	48.62	0.48	3.15	0.49	0.77	40.94

여기에서 주역할을 한 것으로 추정되는 성분인 알루미늄의 부식 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 농도별 용액을 제조하여 다음 표4로 정리하였다.

표4. 크롬대체용액의 특성(실시예6 ~ 실시예9)

물질종류	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
알루미나	0.05 g/ml	0.1 g/ml	0.15 g/ml	0.2 g/ml
포스페이트	0.05 g/ml	0.05 g/ml	0.05 g/ml	0.05 g/ml
실리케이트	0.05 vol%	0.05 vol%	0.05 vol%	0.05 vol%
MeOH	0.05 vol%	0.05 vol%	0.05 vol%	0.05 vol%
pH	1.68	1.01	0.78	0.51
안정성	침전발생	안정(침전무)	안정(침전무)	안정(침전무)

알루미나 농도를 조금씩 상향하면서 실시예 6부터 실시예9까지 네가지 용액을 위 롤코팅에 의해 처리한 후 건조온도 PMT 80℃로서 건조하였다. 용액의 상태를 보면 대체적으로 용액 안정성이 우수하였으나 실시예6의 경우 알루미나와 포스페이트 비가 1:1인 경우는 침전이 생기는 것을 알수 있었다.

또한, 염수분무시험을 행한 후 표면의 부식되는 정도를 48시간, 72시간, 120시간에 각각 관찰하여 그 표면 상태를 표5에 나타내었다.

표5. 알루미나이트레이트($Al(NO_3)_3 9H_2O$)의 첨가량(농도)에 따른 실시예6 ~ 실시예9의 백청발생 면적

구분		실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
첨가량		0.05 g/ml	0.1 g/ml	0.15 g/ml	0.2 g/ml
염수분무시험	SST48Hr	10%	7%	2%	0%
	SST72Hr	20%	10%	7%	5%
	SST120Hr	40%	25%	15%	7%

이 표5에서와 같이 Al함량이 증가할수록 내식성이 좋아지는 것을 보면 가수화된 Al 성분이 아연층과 반응해 피막을 형성하여 부식억제제로서 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

따라서 위 표5의 4가지 용액 중 실시예7번 용액에 몰리브덴을 0.05 g/ml첨가하여 그 부식 거동에 미치는 영향을 살표보았다. 용액의 특성은 다음 표6과 같았으며, 그 내식성 시험결과는 도3과 같았다.

표6. 암모늄몰리브덴을 첨가한 크롬대체물질 용액의 특성

항목	실시예10
용액 색상	황색
안정성	안정(침전 무)
백색도	74.45
황색도	1.23

즉, 위 실험으로 실시예 9에 암모늄몰리브덴을 첨가하여 실시한 경우가 무기계 타입의 가장 우수한 내식성을 나타낸 것을 알게 되었다. 특히 그 중에서도 실시예7의 알루미나이트레이트 0.1g/ml 에 각각 포스페이트 0.05g/ml, 실리케이트 0.05vol%, MeOH 0.05vol%, PH 1.01, 안정(침전없음)상태를 유지하는 크롬대체용액을 몰리브덴을 첨가한 실시예 10의 용액은 백색도 74.45, 황색도 1.23을 나타내고 가장 양호한 내식성 효과를 나타내었다. 이를 실시예 7과 대비한 도 3으로 나타내었다.

위 제조된 주물질용액으로서, 몰리브덴을 첨가한 크롬대체물질 용액인 실시예10의 용액에 부물질 첨가제로서 가공성 및 내식성이 뛰어나다고 알려져 있는 우레탄 수지(BF Goodrich 사의 Sancure 825 혹은 제일공업제약사의 슈퍼플렉스(Superflex)100 혹은 인코레즈(INCOREZ)사의 W 830/256 혹은 DIC사의 Spensol L512)를 2~10중량% 되게 첨가하여 유무기 복합계 크롬대체물질로 아연도금강판을 표면처리 함으로써 용액의 안정성은 다음 표7과 같았으며, 그 내식성 시험결과는 도4와 같았다. 여기에서 우레탄 수지를 그 중량% 미만으로 할 경우 안정성에는 관계없으나 가공성 및 내식성 효과가 나타나지 않고, 첨가량이 10%를 초과할 경우 용액 안정성에 영향을 주며 침전발생 우려가 나타나는 문제가 있다.

표 7 우레탄 수지를 첨가한 크롬대체물질 용액의 특성

구분 / 주물질	실시예 10	실시예 10	실시예 10	실시예 10	실시예 10
우레탄수지	0 중량%	2 중량%	5 중량%	10 중량%	15 중량%
안정성	안정(침전 무)	안정(침전 무)	안정(침전 무)	안정(침전 무)	침전발생

발명의 효과

이상과 같이 실시예 10의 무기계 용액은 크롬 대비 약 2/3정도이나 유기계 고분자 물질인 우레탄 수지의 2~10중량%되게 하므로써 첨가하여 유무기 복합계 크롬대체물질을 아연도금강판에 표면처리하므로써 다소 낮은 부착량으로도 내식성이 우수함을 알 수 있었다.

상술한 바와 같이 본 발명에 따라 아연도금강판 표면에 약 100[mg/㎡] 정도의 박막 코팅처리를 행한 후 본 발명상의 용액을 이용하여 제조하므로써 용액 안정성이 우수하고 내식성이 우수한 강판을 제조할 수 있었다. 또한 아연표면과 저온에서 반응성이 우수하여 현장 라인에서의 조업성이 매우 양호하고 에너지 절감효과가 우수하면서도 한번의 롤코팅과 건조에 의해 내식성이 우수한 강판을 제조할 수 있었으며 또한 PMT 80℃ 정도에서 피막이 형성될 수 있도록 제조된 용액을 이용한 본 발명상의 강판제조방법은 연속공정의 현장라인에서 적용성이 우수함을 알 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아연도금강판에 크로메이트 처리없이 크롬프리(Cr-free)아연도금강판을 제조하기 위한 방법에 있어서, 통상의 저온 작업온도에서도 아연과 강판이 우수한 반응성과 내식성을 갖도록 하기 위하여 금속물질로서 알루미나, 포스페이스, 몰리브덴의 1종내지는 2종이상을 혼합하여 만든 PH 0.5~2.5 범위의 산성용액으로 되고 그 농도범위가 각각 0.05mg/L ~ 0.2mg/L이며, 여기에 테트라에틸실리케이트(Tetrae

thysilicate)를 농도범위 0.02vol% ~ 0.10vol% 첨가하고, 또한 유기계 고분자 물질인 우레탄 수지의 2~10중량%되게 첨가하여서 된 유무기 복합계 크롬대체용액(Cr-free solution)으로 아연도금강판을 표면처리하므로써 강판과 아연도금층과의 반응으로 우수한 내식성과 미려한 외관을 갖는 피막이 형성되도록 한 것을 특징으로 하는 아연도금강판의 제조방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

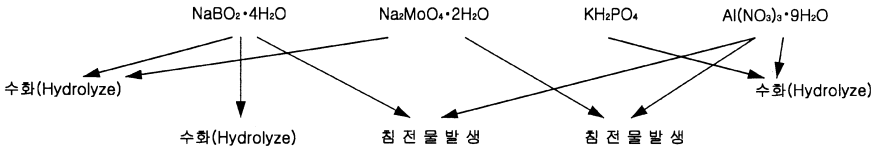
제 1 항에 있어서, 상기 유무기 복합계 크롬대체용액으로 아연도금강판을 표면처리할 때, 그 용액의 속건성 및 도포성을 향상시키기 위하여 분자량이 낮은 메탄올, 에탄올, 또는 이소 프로필 알콜계통의 용제를 용액전체에 대해 2~10중량% 첨가하는 것을 특징으로 하는 아연도금강판의 제조방법.

도면

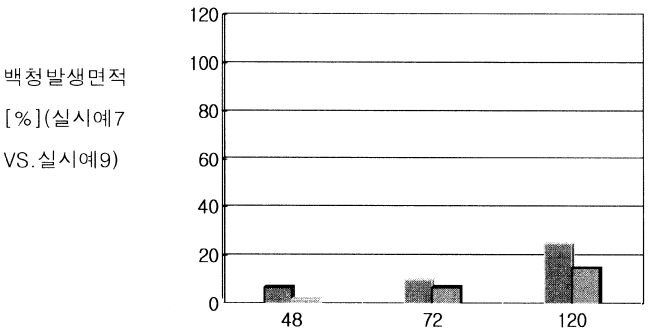
도면1

발명제
아연
소지(철)

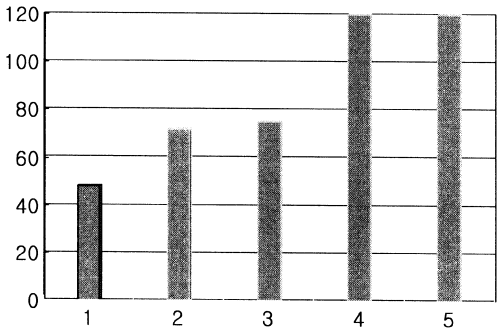
도면2



도면3



도면4



초기백청발생시간 [Hr] (발명제1~5)