

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C25D 3/60 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월01일 10-0605716 2006년07월20일
----------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2001-0085379	(65) 공개번호	10-2003-0054945
(22) 출원일자	2001년12월26일	(43) 공개일자	2003년07월02일

(73) 특허권자 주식회사 포스코
 경북 포항시 남구 괴동동 1번지

(72) 발명자 임광수
 경상북도포항시남구동촌동5번지포항제철소내

 김현태
 경상북도포항시남구동촌동5번지포항제철소내

(74) 대리인 전준향
 특허법인씨엔에스

(56) 선행기술조사문헌
JP09003658 A *
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 정상익

(54) 주석-아연-타이타늄 합금 전기도금용액 및 전기합금도금재

요약

주석-아연-타이타늄 합금 전기도금용액 및 전기합금도금재가 제공된다.

본 발명은, 염화주석(SnCl₂.2H₂O):10~40g/l, 수화된 황산 아연(ZnSO₄. 7H₂O):10~ 60g/l, 염화타이타늄: 5-50g/l, 소디움시트레이트하이드레이트 (Na₃C₆H₅O₇) : 40~150g/l, 주석산 칼륨(K₂C₄H₄O₆.1/2H₂O):10~80g/l및 황산 암모늄 (NH₄)₂SO₄ :30-90g/l를 포함하여 조성되는 도금용액과, 이를 이용하여 제조되는 전기도금강판에 관한 것이다.

색인어

전기도금, 주석-아연-타이타늄, 염화주석

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 자동차 연료탱크에 이용되는 납-주석 합금 도금강판 대신 환경 친화적인 납이 포함되지 않는 도금강판 제조에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 우수한 내식성과 내연료성을 부여하고, 특히 가공성이 양호하여 가공 후에도 우수한 특성을 가질 수 있는 주석-아연-타이타늄 도금강판 제조용 도금용액 및 이로부터 제조되는 도금강판에 관한 것이다.

자동차의 주요 부품인 연료탱크에 사용되는 재료는 우수한 내식성 및 내연료성 뿐만 아니라 가공성 및 용접성등의 물성이 필요하다. 종래에는 연료 탱크용 소재로서 납-주석 합금 도금강판인 전기 및 용융 텀(Terne) 강판이 널리 사용되었으나 최근 세계적으로 지구환경에 영향이 적고 자원의 재활용이 용이한 재료의 필요성이 제기되어 환경에 유해한 납을 사용하지 않는 대체 소재의 개발이 요구되고 있다.

특히, 세계적으로 자동차 폐차시 발생하는 분진중 납에 대한 규제가 강화됨에 따라 기존에 사용중인 용융 텀(Terne) 강판을 대체할 수 있는 무연화 강판에 대한 필요성이 대두함에 따라 용융 알루미늄 도금강판, 아연수지피복강판 등에 관한 기술개발이 이루어지고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위한 종래기술의 예로서 일본 특개평9-59783에 제안된 특수 크로메이트 처리 아연-니켈 도금강판이 있다. 그러나 상기의 크로메이트 처리는 가공후의 내식성 저하를 막기 위하여 아연-니켈 합금 도금 피막의 표면에 미세한 균열을 발생시킴으로 공정상의 부하를 가져오며 연료중에 포함된 수분에 의한 크롬용출로 인해 내 연료성이 열화하는 단점을 가진다. 또한 도금층 위에 수지 및 크로메이트 등의 복잡한 공정에 의하여 비용이 많이 들며 가공시 수지의 탈락에 의해 내식성이 떨어진다.

또한 일본 특개평8-325692호에서는 주석-아연도금의 용융 도금재에 관한 것을 제안하였으나, 주석-아연 용융도금은 도금층의 두께 제어가 어려워 균일성 확보에 문제가 있으며 또한 그 가공성이 불량하다. 그리고 일본 특개평8-269733호에는 니켈, 철, 아연, 주석등을 1종이상 함유한 합금층을 편면 기준 2마이크로메타 이하, 이 위에 주석이 40-99%이 되게 하고 잔부는 모두 아연 및 불순물로되는 연료 탱크용 강판을 제시하고 있으나, 이 방법은 최종 도금층에서의 아연의 입자의 크기 제어에 대한 제한이 있어서 연속 라인으로 제조시 작업 조건이 엄격해 지는 결함이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 소지금속으로 사용되는 강판에 주석-아연-타이타늄 도금을 행하여 내식성 및 내연료성이 우수하여 자동차 강판의 연료탱크용으로 사용될 수 있는 주석-아연-타이타늄 도금강판 제조용 도금용액 및 이를 이용한 주석-아연-타이타늄 도금강판을 제공함에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,

염화주석($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):10~40g/l, 수화된 황산 아연($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):10~ 60g/l, 염화타이타늄: 5-50g/l, 소디움시트레이트하이드레이트($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$): 40~150g/l, 주석산 칼륨($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$):10~80g/l 및 황산 암모늄(NH_4)₂SO₄:30-90g/l를 포함하여 조성되는 주석-아연-타이타늄 전기도금강판 제조용 도금용액에 관한 것이다.

또한 본 발명은 상기 도금용액을 이용하여 제조되는 그 합금 도금층에서의 주석:아연:타이타늄의 무게비가 1:0.2~0.4:0.1~0.2로 제어되어 있는 주석-아연-타이타늄 전기도금강판에 관한 것이다.

이하, 본 발명을 설명한다.

본 발명은 냉간압연이 된 강판을 도금의 소지금속으로 사용하여 도금을 실시하는데, 도금은 연료탱크용의 내식성 및 내연료성을 확보하기 위해 필요하다. 또한 자동차 하부의 복잡한 형상 적용에 의한 가공성 확보와 양호한 용접성으로 연료가 새지 않아야 한다.

이러한 점을 고려하면, 자동차 연료탱크용으로 사용되는 강판에는 내식성, 가공성, 용접성이 요구되며, 이를 위해 그 표면에 주석-아연-타이타늄의 무게비가 1:0.2~0.4:0.1~0.2로 유지되는 주석-아연-타이타늄 합금도금층이 형성될 것이 요구되는 것이다.

본 발명에서는 이와 같은 주석-아연-타이타늄 합금도금강판은 염화주석과 황산아연, 염화타이타늄, 소듐 시트레이트, 주석산칼륨 및 황산암모늄을 기본으로 하는 도금용액을 통하여 제조된다.

본 발명에서는 먼저, 도금용액 조성중 염화주석($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 함량을 10~ 40g/l로 제한한다. 만일 이러한 염화주석의 혼합량이 10g/l미만에서는 합금도금층에서 원하는 수준의 주석함량을 얻을 수 없으며, 40g/l를 초과하면 고전류 밀도를 유지할 수 없기 때문이다.

또한 황산아연(ZnSO_4) 함량을 10~ 60g/l로 제한한다. 만일 황산아연의 함량이 10g/l미만에서는 도금층의 핀홀이 발생되어 내식성이 불량하고, 60g/l를 초과하면 용액에 황산 아연이 잘 녹지 않으며 또한 도금층의 목적범위의 농도를 얻기 어렵기 때문이다.

본 발명에서는 또한 염화타이타늄 함량을 5~50g/l로 제한한다. 만일 염화타이타늄의 함량이 5g/l미만이면 도금층의 피막에 Ti의 함유량이 목적 함량 만큼 확보되지 않으며, 60g/l를 초과하면 도금밀착성이 불량하기 때문이다.

또한 본 발명의 도금용액에서는 소듐시트레이트하이드레이트($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)의 함량은 40~150g/l로 제한한다. 만일 그 함량이 40g/l미만이면 도금액의 고 전류 밀도화가 어렵고 150g/l이상에서는 도금층의 광택이 어렵다.

또한 주석산 칼륨($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 함량을 10- 80g/l로 제한하는데, 10g/l미만에서는 도금 밀착성이 불량한 반면에, 80g/l를 초과하면 도금층의 입자가 고르지 못하여 내식성이 떨어지기 때문이다.

황산 암모늄(NH_4)₂SO₄의 함량은 30~90g/l로 제한하는데, 이는 30g/l미만에서는 도금밀착성이 떨어지고, 90g/l를 초과하면 도금층의 표면이 갈색으로 변화되기 때문이다.

상기와 같이 조성된 도금용액을 이용하여 전기도금을 행함으로써 주석-아연-타이타늄 전기도금강판을 제조할 수 있는데, 이때, 그 합금 도금층에서의 주석:아연:타이타늄의 무게비를 1:0.2~0.4:0.1~0.2로 제어함이 내식성과 도금밀착성 측면에서 바람직하다.

그리고 이와 같이 제조된 주석-아연-타이타늄 전기도금강판에 후처리 (인산염, 크롬 및 내지문등등)를 행하여 최종제품으로 할 수도 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

(실시예 1)

일반 탄소 냉연강판을 탈지산세후 표 1과 같이 그 조성을 달리하는 전기도금용액을 이용하여 전기도금하였으며, 이때, 도금조의 온도는 60℃, 전류밀도 40A/dm², 그리고 도금두께가 4μm로 도금하였다.

이렇게 도금된 주석-아연-타이타늄 합금 도금강판들에 대하여 내식성, 밀착성 및 가공성을 평가하는 실험을 행하였으며, 그 결과를 아울러 표 1에 나타내었다. 한편, 본 실험에서 내식성은 도금두께가 4μm 도금강판들을 염소분무실험장치에 지스 세트 2371에 따라 행하였을 때 붉은녹 발생 시간이 350시간 이상인 경우에는 양호, 그 이하에서는 불량으로 평가하였으며, 밀착성은 180도 벤딩에 의해 도금층의 탈락이 없을 때 양호, 탈락이 있으면 불량으로, 그리고 가공성은 드로비드 시험에 의하여 마찰계수 0.17이하를 양호한 것으로 판단하였다. .

[표 1]

No	도금액의 조성 (g/L)						품질		
	염화주석	황산아연	염화 타이타늄	주석산칼륨	황산 암모늄	소디움시트레이트	내식성	밀착성	가공성
1	5	30	15	30	50	80	불량	양호	양호
2	10	30	15	30	50	80	양호	양호	양호
3	15	30	15	30	50	80	양호	양호	양호
4	30	30	15	30	50	80	양호	양호	양호
5	40	30	15	30	50	80	양호	양호	양호
6	45	30	15	30	50	80	불량	양호	불량
7	20	5	15	30	50	80	양호	양호	양호
8	20	10	15	30	50	80	양호	양호	양호
9	20	20	15	30	50	80	양호	양호	양호
10	20	40	15	30	50	80	양호	양호	양호
11	20	60	15	30	50	80	양호	양호	양호
12	20	65	15	30	50	80	불량	불량	불량
13	20	30	4	30	50	80	불량	불량	양호
14	20	30	5	30	50	80	양호	양호	양호
15	20	30	10	30	50	80	양호	양호	양호
16	20	30	20	30	50	80	양호	양호	양호
17	20	30	40	30	50	80	양호	양호	양호
18	20	30	50	30	50	80	양호	양호	양호
19	20	30	55	30	50	80	불량	불량	불량
20	20	30	15	5	50	80	불량	불량	불량
21	20	30	15	10	50	80	양호	양호	양호
22	20	30	15	20	50	80	양호	양호	양호
23	20	30	15	40	50	80	양호	양호	양호
24	20	30	15	60	50	80	양호	양호	양호
25	20	30	15	80	50	80	양호	양호	양호
26	20	30	15	85	50	80	불량	불량	불량
27	20	30	15	30	25	80	불량	불량	불량
28	20	30	15	30	30	80	양호	양호	양호
29	20	30	15	30	50	80	양호	양호	양호
30	20	30	15	30	70	80	양호	양호	양호
31	20	30	15	30	90	80	양호	양호	양호
32	20	30	15	30	95	80	불량	불량	불량
33	20	30	15	30	50	35	불량	불량	불량
34	20	30	15	30	50	40	양호	양호	양호
35	20	30	15	30	50	60	양호	양호	양호
36	20	30	15	30	50	100	양호	양호	양호
37	20	30	15	30	50	130	양호	양호	양호
38	20	30	15	30	50	150	양호	양호	양호
39	20	30	15	30	50	155	불량	불량	불량

표 1에 나타난 바와 같이, 도금액의 조성이 본 발명범위내로 제어된 경우에는 도금강판의 내식성, 밀착성 및 가공성이 모두 우수함을 알 수 있다.

그러나 도금액의 조성중 하나이상(시험번호:1,6,12,13,19,20,27,33,39)이 본 발명범위를 벗어난 경우(시험번호:1,6,12,13,19,20,27,33,39)는 원하는 도금특성을 얻을 수 없음을 알 수 있다.

(실시예 2)

도금층 합금조성에 따른 품질특성을 알아보기 위해, 그 조성을 달리하는 전기도금액용액을 이용하여 냉연강판을 전기도금하여 표 2와 같은 도금층 합금 조성비를 얻었다. 이때, 도금조의 온도는 60℃, 전류밀도 40A/dm², 그리고 도금층 두께가 4 μm로 도금하였다.

이렇게 제조된 도금강판을 실시예 1과 동일한 조건으로 내식성, 밀착성 및 가공성을 평가하여 또한 표 2에 나타내었다.

[표 2]

No	도금층 주석:아연:타이타늄의 합금조성비	내식성	밀착성	가공성
40	1:0.15:0.15	양호	불량	불량
41	1:0.2:0.15	양호	양호	양호
42	1:0.4:0.15	양호	양호	양호
43	1:0.45:0.15	불량	양호	양호
44	1:0.3:0.08	불량	양호	불량
45	1:0.3:0.1	양호	양호	양호
46	1:0.3:0.2	양호	양호	양호
47	1:0.3:0.25	양호	불량	불량

표 2에 나타난 바와 같이, 도금층의 합금조성비가 주석:아연:타이타늄= 1:0.2~0.4:0.1~0.2 에 속하는 경우(41,42,45,46) , 모두 우수한 도금특성을 가짐을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은, 주석-아연-타이타늄 도금강판을 위한 최적의 도금용액 조성을 제공함으로써 자동차 연료탱크용으로 사용될 수 있는 주석-아연-타이타늄 도금강판을 효과적으로 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

염화주석($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):10~40g/l, 수화된 황산 아연($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):10~ 60g/l, 염화타이타늄: 5-50g/l,소듐시트레이트하이드레이트($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$): 40~150g/l, 주석산 칼륨($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$):10~80g/l및 황산 암모늄(NH_4)₂SO₄:30-90g/l를 포함하여 조성되는 주석-아연-타이타늄 전기도금강판 제조용 도금용액.

청구항 2.

제 1항의 도금용액을 이용하여 제조되는 그 합금 도금층에서의 주석:아연:타이타늄의 무게비가 1:0.2~0.4:0.1~0.2로 제어되어 있는 주석-아연-타이타늄 전기도금강판.