

< 誌 說 >

니켈鍍金浴에 있어서의 有機化合物 添加劑의 影響

李 柱 性*

1. 序 言

電氣鍍金은 防蝕 및 防鏽을 目的으로함과 同時에 美屬한 表面을 形成시켜 使用者로 하여금 상쾌한 기분을 갖도록 하기 위한것과 表面의 磨耗等을 防止하여 機械의 性質을 改良하는등 여러방면에 이용도가 多樣하다.

특히 우리나라 輸出品中 金屬製品의 國際 競爭力強化를 期하기위해서는 이 鍍金層의 問題가 가장 크게 크로즈업된다고 하여도 過言이 아니다. 이러한 觀点を 考慮하여 鍍金改良劑로 使用되는 各種添加劑中 특히 有機化合物의 影響등을 니켈鍍金浴에 對하여 檢討해 볼까한다.

銅, 亞鉛 및 其他 鍍金浴中에 添加되는 添加劑에 對한 影響은 다음 機會에 米루기로 하겠다.

2. 니켈 鍍 金

니켈鍍金은 주로 亞鉛鍍金과 함께 鐵鋼, Die cast 등의 裝飾鍍金의 一翼을 담당하고 있다. 그러나 이 니켈의 國際價格이 비싸고 軍需物資등 用途가 多樣하기때문에 供給에 큰 變動을 나타내기도 한다. 이러한 原因때문에 니켈의 消費를 減할 수 있는대로 적게하는 鍍金方法, 또는 니켈을 代替할 수 있는 鍍金方法 등이 연구되고 있으나, 이러한 實情과 정반대로 耐蝕性鍍金에 있어서는 鍍

金屬의 두께를 두껍게 하기를 願하고 있으므로 니켈을 어떻게 有效適切하게 使用하느냐가 今後의 크나큰 課題라 아니할 수 없다.

니켈金屬은 耐蝕성이 대단히 좋은 金屬이나 니켈 鍍金에서는 有孔성이 크게 問題가 되는 경우가 있다. 即 鐵素地에 니켈을 직접 鍍金하였을때, pit 등이 생기면 이 pit에 依하여 鐵素地와 니켈層사이 到 Galvanic cell이 形成된다. 이때 니켈層의 標準電極電位가 鐵素地의 標準電極電位보다 높으므로 電氣化學的으로 鐵素地自體가 腐蝕을 이르게 되어 防蝕성이 負가 되는 點등 문제점도 있다. 이를 防止하기 위한 여러 方法들이 考案되고있다.

自動車工業에 있어서는 部品鍍金部分의 耐蝕성을 塩水噴霧試驗 代身에 cass test, Korrod coat test 등을하여 이 結果를 Rating number로 表示하겠금 되어 이 試驗에 合格하기 爲하여는 從來의 銅-니켈-크롬鍍金, 銅-2重니켈鍍金, 銅을 使用하지않는 3重니켈鍍金 또는 Dur 니켈 등의 使用 다시 黃酸銅을 사용하여 銅도금을 한 후, 니켈, 크롬등의 方法등 그 變化過程은 대단히 急激하다. 특히 Dur 니켈은 니켈鍍金面에 Kaolin, 실리카등의 非電導性인 微粒子 (0.01~1 μ)를 分散共析시키는 過程으로 이 Dur 니켈을 한 後에 0.5 μ 정도의 크

* 漢陽大學校 工科大學 工業化學科 教授.

롬鍍金を 行하면 이 微粒子共析點은 크롬이 電着되지 않고 微細孔이 열려있는 狀態가 된 대단히 多孔性 크롬面이 形成되어 보통 크롬鍍金面처럼 腐蝕電流가 弱한 部分에 集中하지 않고 鍍金面 全面에 흐르기때문에 腐蝕의 침투가 완만하게되며 高耐蝕性이 됨과 同時에 크롬에 Stress를 이르지 않는 利點이 있다. 이 非電導性 微粒子共析點 니켈鍍金を 美國에서는 Dur Nickel, 英國에서는 Seal Nickel 라고 불려지고있다.

그러나 電氣關係, 家庭電氣製品, 醫療品 및 建築장식품등은 銅-니켈-크롬鍍金方法이 압도적으로 많고 프라스틱上的 光沢니켈 鍍金の 需要도 계속 큰 比重을 차지하고 있는 實情이다.

니켈鍍金에서도 一般鍍金과 마찬가지로 均一電着性, 平滑性 (Leveling), 光沢度, 硬度, 壓力, 열폭이 지지않는것등 考慮해야 할 많은 問題點등을 內包하고 있다.

2-1. 니켈鍍金浴

이 鍍金浴의 發展過程을 보면 約60年 程度의 歷史와 함께 여러가지 改良을 거듭하고 있으며 現在 니켈鍍金浴으로 가장 널리 使用되고 있는것으로는 Watts浴¹⁾을 들 수 있으며 이 浴은 標準니켈鍍金浴으로 利用되고있다. 以外에도 술파민산니켈浴, 硼弗化니켈浴等도 利用되고 있으며 이中 代表的인 黃酸니켈浴을 표1에 表示하였다.

<表 1>

니 켈 鍍 金 浴

NiSO ₄ ·6H ₂ O	150	240	240	350	90
NH ₄ Cl	15	-	-	-	-
NiCl ₂ ·6H ₂ O	-	45	45	30	-
H ₂ BO ₃	15	30	30	45	15
NaCl	-	-	-	-	15
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-	-	-	-	75 ~ 108
pH	5.4 ~ 6.2	5.4 ~ 6.0	3 ~ 4.4	4.0	5.6 ~ 5.8
電流密度 (A/dm ²)	1	1 ~ 4	2 ~ 6	4 ~ 8	2 ~ 3
溫 度 (℃)	20 ~ 30	20 ~ 40	43 ~ 54	40 ~ 54	30
用 途	無光沢鍍金에 사용. 用途 적음	標 準 浴 널리使用	標 準 浴 및光沢用	高 速 光 沢	Die Cast用

니켈도금욕의 主成分은 여러가지가 있으나 크게 나누어 다음 4가지로 구분 할 수 있다. 즉

가) 金屬供給劑……黃酸니켈 (NiSO₄·6H₂O),

鹽化니켈 (NiCl₂·6H₂O), 술파민산니켈 (Ni(NH₄SO₄)₂), 硼弗化니켈 (Ni(BF₄)₂) 等

나) 電氣伝導劑……보통 電氣를 잘 通하도

목 하기 위하여 塩素이온을 利用한다. 이의 目的은 同時에 陽極의 不導體化 抑制, 陽極溶解促進에도 도움을 주는 塩化니켈을 사용하고 있다. 以前에는 塩化암모늄을 사용한 때도 있었으나 이 浴은 中性으로 變化하기 쉽고 伝導性도 낮으므로 現在로는 無光沢鍍金에 使用되고있는 程度이다. 食塩을 사용하는 浴도 있다.

- 다) pH 調節劑……硼酸을 사용하며 보통 pH 4附近을 維持시킨다. 40 ~ 45 g/l이 一般적으로 使用되며 이 보다 量이 不足하면 浴의 pH가 變化하기 쉽다. 多量도 別로 害는 없으나 結晶이 생기기 쉽고 不經濟적이다. 低 pH Watts 浴 및 高 pH Watts 浴도 利用된다.
- 라) 鍍金改良劑……光沢劑, 平滑劑, pit 防止劑 등이 이 部類에 속하며 이들의 研究는 대단히 활발하다. 이 鍍金改良劑 때문에 오늘날의 니켈 鍍金の 進歩가 이루어졌다고 하여도 過言이 아니다. Buffing을 하지않고 光沢鏡面을 얻는것은 광택제가 없어서는 不可能하다. 또한 Buffing에 의한 鍍金層의 감소, 耐蝕性的 減退 및 不動態化 등이 일어난 니켈 面에 크롬을 입혀 鍍金不良等을 除去해 주는 것도 또한 이 鍍金改良劑이다. 鍍金後 Buffing의 工程을 없애고 全自動化方式이 可能하게 한 것이 光沢劑, 平滑劑, pit 防止劑 이므로 이들의 基礎 研究, 應用研究가

대단히 活潑하다. 特히 基礎研究等을 들면 添加劑의 電極에의 吸着이 光沢作用 또는 平滑作用에 重要한 役割을 담당하고 있는것으로는 電極反應을 隨伴하는 過電壓의 測定^{2,3)}, 二重層微分容量의 測定⁴⁾, 添加劑의 陰極還元反應^{5,6)}, 鍍金面에의 水素共析⁷⁾, 放射性同位元素化合物을 使用한 添加劑의 作用機構⁸⁻¹¹⁾ 置換基의 種類 및 析出結晶組織과 光沢等의 關連性¹²⁾, 光沢劑의 除去¹³⁾等 各種 檢討가 行해지고 있다. 또한 이 鍍金改良劑는 各메이커에서 商品名으로 販賣하고있고 化學的組成, 配合等은 비밀 또는 特許等으로 各메이커마다 自己들의 權利를 主張하고있는 實情이므로 여기에서 添加劑에 처한 特性和 各國의 特許 現況을 간단히 考察해쳐 보도록하자.

2-2 光沢劑의 分類^{14,23,24,25)}

니켈 光沢劑로는 1次 및 2次 光沢劑로 分類하고있고 이들을 機能別로 細分하면 다음과 같다.

2-2-1. 1次 光沢劑

1次 光沢劑는 이것만으로 完全光沢은 얻어지지않으며 또한 이것의 特徵은 析出니켈金屬의 応力과 brittleness를 減少시켜주는 役割을 하며 構造로는 分子內에 (=C-SO₂-)라디칼을 가진것이 많다.

特히 1933年에 M. Schloetter는 Watts 浴에 1.5-naphthalene disulfonic acid를 添加하여 光沢을 얻었고, Saubester는

(=C-) 单独, 또는 (=C-)와 라디칼別로 分類하였다. 14)
 (-SO₂-)와의 架橋結合化合物들을 作用

<表 2 >

1 次 光 沢 剂 (=C-SO₂-)

(=C-)의 根拠	化 合 物 名	備 考
1. Aryl ring	Benzene, naphthalene, etc.	가장 오래된 형태, 広範圍하게 사용
2. Substituted aryl ring	Toluene, xylene, naphthylamine, toluidine, benzyl naphthalene, etc.	
3. Alkylene chain (substituted or not) Linliage with (-SO ₂ -)	Vinyl, allyl, etc.	高塩素이온 含有裕에 우수
4. -OH	Sulfonic acid	가장 오래된 形態
5. -ONa, $\begin{array}{c} - O \\ \diagdown \\ Ni \\ \diagup \\ - O \end{array}$	Sulfonates	
6. -NH ₂	Sulfonamides	2次光沢剂 및 還元可能 不純物에 민감.
7. \diagup NH	Sulfonimides	
8. -H	Sulfinic acid	斑点과 검은 面을 抑制
9. -R (organic radical)	Sulfones	銜鉛, 有機物 許容量이 크며 좋은 光沢

W.L. Pinner 등은 술포酸이 結合된 2重 結合의 炭素는 벤젠이나 나프탈렌과 같은 아릴環이 適當하다고 하였고 R. A. Hoffman 은 에틸렌등으로 置換된 술포酸, 即 2-phenyl ethylene sulfonic acid가 塩素이온이 많은 니켈鍍金裕에서 좋은 1次 光沢剂의 役割을 한다고 하였다. H. Brown 은 Aryl sulfonamide 의 사용으로 좋은

光沢結果를 얻었다.

即, 1次光沢剂로 使用되고 있는 것으로는 벤젠, 나프탈렌環을 가진것에 -SO₂H, 또는 -SO₂H 등의 라디칼이 붙은것, =C-SO₂-로 表示되는것 등, 또는 -SO₂N- 등이 널리 利用되고있다. 例를들면 naphthalene sulfonic acid, Saccharin, P-toluene sulfonamide, Benzene sulfonic acid 등 1

차광백제로 使用되고 있는 種類는 매우 多
 樣하다. 이들中 Sodium naphthalene
 sulfonate는 1次光沢劑로서 一般적으로
 널리 利用되고 있다. 이것에는 Sodium
 naphthalene 1,5-disulfonate를 위시
 하여 1,6-, 2,6-, 2,7-와 같이 슬론산나트
 른의 位置가 서로 다른 disulfonate
 化合物이 存在하며, Trisulfonate에는
 1,3,5-, 1,3,6 등이 있으나 Trisulfo-
 nate는 光沢範圍가 좁으므로 disulfo-
 nate를 쓰는 편이 많고 pH5 附近이
 가장 좋은 光沢을 나타내며 pH가 높아
 지면 光沢은 있으나 검은 色을 띄게된다.
 낮은 pH에서는 光沢이 良好하나 密着力
 이 약간 低下한다.

2-2-2. 2次光沢劑

2次光沢劑는 1次光沢劑와 混合使
 用하므로써 自己機能을 發揮하며 좋은 光沢

을 나타내게된다. 이 2次光沢劑의 使用量
 은 대단히 좁은 範圍로 限定되어 있으며
 이것을 若干 過剩으로 使用해도 低電流範圍
 에 鍍金이 되지않거나 密着性이 나쁘고
 brittle한 鍍金面을 얻게된다.

그러나 1次光沢劑와 함께 適當量이 混合
 되면 光沢과 平滑化作用을 兼하게 되어 素
 地の 거친 面을 덮어 주므로 理想的인 鍍
 金面을 얻을 수 있다. 이 2次光沢劑는
 두가지 部類로 区分되는데, 한 部類는 水素
 過電圧이 큰 金屬鹽類를 들 수 있다. 그
 러나 現在 이 部類의 2次光沢劑利用은 거
 의 없다. 다른 部類로는 C=O, C=C,
 C≡C, C=N, N=N, N=O, N-C=S 등의
 不飽和라디칼을 가진 有機化合物들을 들 수
 있다. 이들 두 部類의 2次光沢劑를 表3
 및 4에 表示하였다.

<表 3>

2 次 光 沢 劑

(a) 金 屬 이 온

週 期	族				
	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB
3	S
4	Zn	As	Se
5	Gd	(Sn)	(Sb)	Te
6	Hg	Tl	Pb	Bi

() 보통 사용치 않음

(b) 有機化合物

라디칼	化合物名	備考
C=O	Carbon monoxide Ketones Aldehydes Carboxylic acids	갈라진 面 析出 사용이 制限됨 效果的임 개미산 및 그의 鹽을 除外하고는 不適當
C=C	Proteins, as gelatin Alkylenic carboxylic esters Alkylenic aldehydes Aryl aldehydes Sulfonated aryl aldehydes Allyl, vinyl, etc. Also, some alkaloids Coumarin and derivatives	1次光沢劑와 混用으로 效果的임 거의 쓸모 없음 대단히 效果的임 1次光沢劑와 混用 使用 平滑劑로 사용
C≡C	Acetylene and derivatives	1次光沢劑와 混用, 效果的임
C=N	Acetylenic alcohols Azine, thiazine and oxazine dyes Triphenylmethane dyes Quinidines Pyrimidines Pyrazoles Imidazoles Pyridinium and quinolinium compounds	좋은 平滑作用을 함 1次光沢劑없이 이들 化合物만을 사용하 면 꺾어지기 쉽고, 줄무늬가 생기고, 타 는 現象의 原因이 된다. 그러나 1次 光沢劑와 混用하면 좋은 平滑作用을 증. 특히 2重環化合物이 1重環化合物보다 우수함.
C≡N	Ethylene cyanohydrin	
N-C=S	Thiourea Cyclic thioureides	
N=N	Azo dyes	C=N과 같음

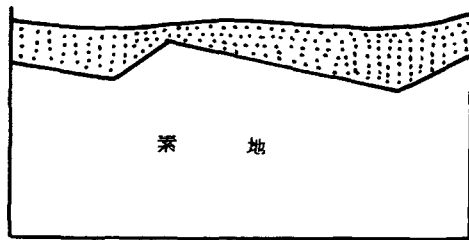
이들中 普通 使用되고있는 것으로는
2-Butyne-1,4-diol, propargyl alcohol,
coumarin類, Thiourea類등을 들 수 있다.

2-2-3. 平滑劑 (Leveling Agent)^{19,21,24)}

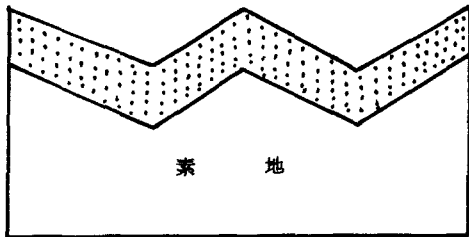
鍍金을 行할 素地를 Buffing 하
였거나, 靑化銅鍍金을 行한 면등에는 若干의
요철이 있다. 이러한 면에 광택니켈鍍金을

하여 좋은 光沢을 얻으려면 요철面中 오목
한 部分에는 두껍게, 볼록한 部分에는 얇게
鍍金이 입혀져 平滑해지면 더욱더 좋은 光
沢을 내게 될것이다. 이와 같이 平滑作用
을 해주는 添加劑를 平滑劑라고 한다. 일
반적으로 靑化銅鍍金을 하면 負의 平滑作用
을 하며 Watts 니켈鍍金浴만으로는 전혀 平

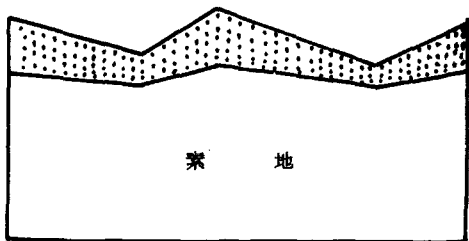
滑作用을 하지않고 素地의 面 그대로 니켈이 析出하게된다. 그러나 光沢니켈鍍金浴, 即 Watts浴中の 光沢劑에 適當한 構造를 가진 有機化合物을 添加하면 正의 平滑作用을 나타내게된다. Leveling作用을 圖示하면 그림1과 같다.



光沢 니켈鍍金 (正의 leveling)



Watts 니켈鍍金 (Leveling 없음)



靑化銅鍍金 (負의 leveling)

그림 1. Leveling의 種類

이 平滑劑는 많은 研究者들에게 관심의 對象이 되었으며 이들의 研究結果에 의하면 素地面의 微少突出部에 有機化合物 添加劑의 分子가 于先 吸着되고 그 結果, 陰極電位가 낮아지고 微少突出部에 對한 平滑劑의 擴散 速度가 달라져서 電流흐름에 차이가 생기게 되어 平滑面을 얻게된다고 하였다. (15~18)

C. Roth와 H. Leidheiser는 76種類의 有機化合物을 選擇하여 陰極電位를 測定, 8部類로 区分하였다. 이를 표 5에 표시하였다. 또한 이 76化合物의 添加量變化에 따른 陰極電位曲線을 그림 2에 나타내었다.

大部分의 경우, 이들 化合物을 니켈鍍金浴에 添加시켰을 때 陰極電位가 -25~-50mv 範圍 또는 이 以上の 陰極電位에서 光沢이 나타나나 -50mv 以上이 되면 鍍金面이 Brittle해지고 갈라지거나 또는 벗겨지는 現象들이 일어난다고 하였다.

Coumarin^{19,20}), Pyridine이나 quinalin과 같은 望素含有環化合物 및 acetylenic alcohol類등²⁰)이 平滑劑로 良好한 結果를 나타내나 環化合物인 경우에는 構造의 으로 1個環化合物보다 2個環化合物쪽이 平滑作用이 더 좋다고 K.E. Langford는 提示하였다.

30°C, 1A/dm²의 無攪拌 標準Watts 니켈浴 中에서 添加劑의 量에 따라 光沢이 처음 나타나는 最小量과 陰極電位와의 關係는 다음과 같다.

i) 2重環化合物

Quinaldine	0.001mole/l때	-42mv
Saccharin	0.006 "	-34 "
Quinoline	0.003 "	-57 "

< 表 4 >

니켈鍍金中 陰極電位の 上昇効果에 따른 76

種類的 有機化合物 添加劑의 分類

DIVISION 1	
Acetylacetone	Ethanolamine
<i>o</i> -Aminophenol	Methylamine
<i>m</i> -Benzenedisulfonic acid(Ni salt)	Naphthalene 1, 3, 6 trisulfonate(Na salt)
Benzenesulfonic acid	Phenol
Benzoic acid	<i>p</i> -Phenolsulfonic acid
Sec.-butylamine	Piperidine
Cyclohexylamine	Quinone
Diethylamine	Taurine
Diethylaniline	<i>p</i> -Toluenesulfonic acid
Ethanol	Triethylamine
Ethylamine	
DIVISION 2	
Benzylamine	2-Naphthylamine 5,7 disulfonic acid
<i>N, N</i> di(beta-hydroxyethyl) aniline	1-Naphthylamine 4,8 disulfonic acid (Na salt)
Dihydrothianaphthene dioxide	Orthanilic acid
Dodecylamine	Saccharin
<i>N</i> ethyl- <i>N</i> beta-hydroxyethyl aniline	Sulfamic acid
Ethylenediamine	Sulfanilic acid
Furfural	<i>m</i> -Sulfobenzaldehyde (Ni salt)
<i>p</i> -Hydroxybenzoxitrile	<i>m</i> -Sulfonitrobenzene
Lactonitrile	Thianaphthene dioxide
Naphthalene 2,7 disulfonate(Na salt)	<i>p</i> -Toluene sulfonylamide
Naphthalene 1,5 disulfonate(Na salt)	
DIVISION 3	
Acrylonitrile	Benzaldehyde
<i>m</i> -Aminophenol	Propionitrile
<i>p</i> -Aminophenol	Thiourea
DIVISION 4	
<i>p</i> -Aminobenzonitrile	Ethylenecyanohydrin
Aniline	Glycolonitrile
Diethylenetriamine	Gamma-hydroxybutyronitrile
Sym.-diethylthiourea	Nitrobenzene
DIVISION 5	
Benzonitrile	Alpha-picoline
Coumarin	Pyridine
2,4,6 Collidine	Quinoline
<i>m</i> -Phenylenediamine	Succinonitrile
<i>p</i> -Phenylenediamine	
DIVISION 6	
<i>N</i> -methyl isoquinolinium methylsulfate	Quinaldine
<i>o</i> -Phenylenediamine	Tetraethylenepentamine
DIVISION 7	
Isoquinoline	Quinaldine ethiodide
Melamine	Quinoline ethiodide
DIVISION 8	
Magenta dye	Polyamine 1200
Polyamine 650	

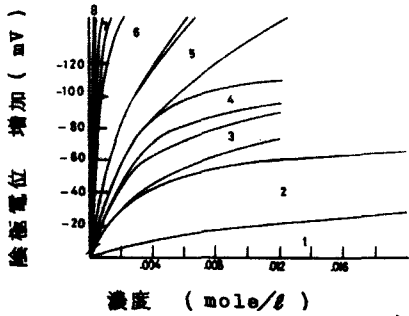


그림 2 8種類로 76化合物을 分類한 것의 濃度·變化에 따른 陰極電位の 영향

ii) 1 重環化合物

P-aminoben-zonitrile	0.002 mole/l 때	-26mv
Benzonitrile	0.006 "	-97mv
P-Toluenesul-fonamide	0.0015 "	-28mv

iii) 알킬化合物

acrylonitrile	0.003mole/l 때	-30mv
Sym-diethylthiourea	0.002 "	-54mv
Glyconitrile	0.004 "	-50mv
Propionitrile	0.003 "	-45mv

以上을 綜合해 보면 平均最少濃度は

- i) 大端히 큰 化合物에서 0.000057mole/l,
- ii) 2 環化合物에서 0.00085 mole/l
- iii) 1 環化合物에서 0.008 mole/l
- iv) 짧은 알킬化合物에서 0.003 mole/l 정도 要約할 수 있다. 몇가지 化合物의 濃도와 平滑作用과의 關係를 그림 3에 表示하였다.

Coumarin은 比較的 平滑劑로서 좋으나 물에 對한 溶解度가 적으므로 알코올 또는 冰초산에 용해하여 사용한다.¹⁹⁾ 0.1g/l 添加했을 때 平滑作用이 가장 좋으나 量이 많아지면 平滑作用, 光沢 및 電流效果 등이

低下하고 特히 低電流部分이 不良해 지므로 0.05g/l 程度를 사용한다. Coumarin은

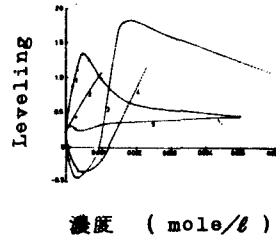


그림 3 添加劑 濃도와 leveling 과의 關係

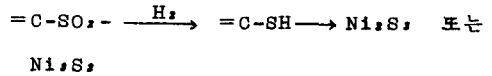
電解에 依하여 分解되며 이 分解物은 鍍金面을 不良하게 하므로 活性炭濾過로 除去한다.

光沢劑는 普通 使用하면 電解에 依하여 分解되며 이것이 光沢에 惡影響을 주는 原因이 된다. 그러므로 活性炭處理 (2~3 g/l)를 하여 吸着시켜 除去하나, 이 處理로서 吸着除去되지 않는 것도 간혹 있다. 이때에는 過酸化水素 또는 過망간酸칼륨과 같은 酸化劑로 酸化시킨 後 活性炭處理를 行한다. 酸化劑 使用時에는 반드시 使用한 酸化劑를 完全히 除去하여야 한다.

또한 光沢劑의 分解에 依하여 鍍金面에 Pit가 생기는 경우가 있다. 이를 防止하기 위하여 第3의 添加劑, 即 Pit 防止劑를 添加하게 된다. 이의 代表的인 것으로는 炭素數가 8~18의 非이온性界面活性劑가 使用된다. 代表的인 것으로 Sodium lauryl sulfate (C₁₂H₂₅OSO₃Na)를 들 수 있다. 이 Pit防止劑를 添加하면 Brittleness의 減少, leveling이 좋아지는 現象도 일어난다.

2-3. 有機添加劑의 陰極反應²²⁾





1 次光沢劑인 黃化合物 (=C-SO₂-)를 添加한 鍍金浴으로 부터 鍍金된 析出니켈金屬中에는 0.02~0.06%의 炭素와 0.03~0.08%의 黃을 含有하게 되며 다음과 같은 還元反應으로 설명하고 있다.



窒素 및 酸素含有 光沢劑等の 陰極還元反應으로 인한 還元生成物을 機能基別로 分類하면 표 5 와 같다.

<表 5 >

陰 極 還 元

反 應 物 名 稱	機 能 基	還 元 生 成 物 名 稱	機 能 基
A. Nitrogen Compounds			
1. Nitriles	-C≡N	Imines	-CH=NH
2. Imines	-CH=NH	Amines	-CH ₂ -NH ₂
3. Amides, imides	-CO-NH-	Amines	-CH ₂ -NH-
4. Urea; ureides	-NH-CO-NH-	Amines	-NH-CH ₂ -NH-
5. Thiourea; thioureides	-NH-CS-NH-	Mercaptans	-NH-CH(SH)-NH
6. Pyrimidines; quinidines; Pyrazoles; indazoles		Azines	
7. Azo-compounds	-N=N-	Hydrazo-compounds	-NH-NH-
B. Oxygen Compounds			
1. Acid	-CO-OH	Aldehyde	-CHO
2. Aldehyde	-CHO	Glycol(diols)	-CH(OH)-CH(OH)-
3. Glycol(diols)	-CH(OH)-CH(OH)-	Alcohol	-CH ₂ OH
4. Ketone	-CO-	Pinacol	-C(OH)-C(OH)-
5. Pinacol	-C(OH)-C(OH)-	Alcohol	-CH(OH)-
6. Ester	-CO-OR	Ether	-CH ₂ -OR
7. Ether	-CH ₂ -OR	Alcohols	-CH ₂ OH+ROH
8. Alcohol	-CH ₂ -OH	Hydrocarbon	-CH ₃
C. Hydrogenation			
1. Acetylenics	-C≡CH	Olefins	-CH=CH ₂
2. Olefins	-CH=CH-	Paraffins	-CH ₂ -CH ₂ -
3. Unsaturated ketone	-CH=CH-CO-	Saturated ketone	-CH ₂ -CH ₂ -CO-
4. Unsaturated amide	-CH=CH-CO-NH-	Saturated amide	-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-
5. Aryl ring		Reduced ring	
6. Acetylenics	-C≡CH	Aldehyde	-CH ₂ -CHO
D. Dehalogenation			
1. Trihalo compound	-C-Cl ₃	Dihalo compound	-CH-Cl ₂
2. Dihalo compound	-CH-Cl ₂	Halo compound	-CH ₂ -Cl
3. Halo compound	-CH ₂ -Cl	Hydrocarbon	-CH ₃
4. Trihalo compound	-C-Cl ₃	Unsaturated dihalo	=C-Cl ₂
5. Aryl trihalo compound	Ar-C-Cl ₃	Unsaturated diaryl compound	Ar-CH=CH-Ar

3. 光澤劑 使用의 代表的인 例²⁶⁾

니켈鍍金浴에 添加된 光澤劑 및 平滑劑

의 種類 및 量을 主로 外國特許를 中心으로 몇가지를 발췌하여 보면 다음과 같다.

1) Benzenesulfonamide	0.5 ~ 3g/l	} U.S. pat	
alkoxycoumarin	0.1 ~ 1 "		(Udylite) ('57)
2) Coumarin	0.1 "	} U.S. pat.	
Saccharin	1 "		(Harshaw) ('57)
Tris (aminophenyl) methane	0.005 "		
3) Sodium allyl sulfonate	1.5 ~ 2 "	} U.S. pat. ('59)	
N-allyl quinaldinium bromide	0.002 ~ 0.006 "		
4) Triethylpropargyl ammonium chloride	0.08 g/l	} Ger. pat. ('60)	
Sodium benzaldehyde-o-sulfonate	1.5 "		
5) Sodium 1,5-naphthalene disulfonate	8 ~ 15g/l	} U.S. pat. ('61)	
P-Toluenesulfonamide	0.5 ~ 2 g/l		
Cinchonine	0.001 ~ 0.005 g/l		
Sodium dodecylsulfate	0.05 ~ 0.25 "		
6) Benzosulfinimide	2 ~ 20 g/l	} U.S. pat. ('61)	
Protein hydrolyzate	0.05 ~ 0.2 "		
Sodium alkyl naphthalene sulfonate	5 ~ 10 g/l		
7) Sulfonated dibenzothiophene dioxide	4 g/l	} U.S. pat. ('62)	
Sodium laurylsulfate	0.5 "		
8) Sodium benzene sulfonate	8 g/l	} U.S. pat. ('62)	
Sodium 1,4-dihydroxy-2-butene-2-sulfonate	0.1 g/l		
2-Butyne-1,4-diol	0.1 "		
9) Sodium 1,3,6 naphthalene trisulfonate	15 g/l	} Brit. pat. ('63)	
Propargyl alcohol	0.007 g/l		
2-benzimidazolthiol	0.001 "		
10) Saccharin	2 g/l	} Jap. pat. ('64)	
2-Butyne-1,4-diol	0.15 g/l		
Sodium lauryl sulfat	0.3 "		

11) Acetanilid	1 g/l	} USSR pat. ('64)
Benzenesulfonamide	2 "	
2-naphthylamine-5,7-disulfonic acid	2 "	
12) Saccharin	2.5 g/l	} U.S. pat. (McGreen Chem. Co.) ('72)
Naphthalene 1,5-disulfonic acid	4 ~ 8 "	
1,4-di-(β-hydroxy-γ-sulfonic propoxy)-2-butyne	0.8 ~ 1.5 "	
13) Sodium naphthalene 1,3,6-trisulfonate	0.5 ~ 5 g/l	} Jap. pat. (uemura) ('72)
Sodium-2-propargylpyridine-3-sulfonate	0.01 ~ 5 "	
14) 1,3-butadiene-1-sulfonic acid	1 ~ 4 g/l	} U.S. pat. (udylite) ('76)
allylquinaldinium bromide	0.003 ~ 0.01 "	
15) monoethoxylated propargyl alcohol	0.15 g/l	} Brit. pat. (Permulite Chem. Co.) ('77)
3-butyne-2-ol	0.13 "	
N,N-diethyl-2-propyn-1-amine hydrochloride	0.0015 "	
16) P-Toluene sulfonamide	1 g/l	} Ger. pat. ('77)
Polyoxyethylene-Polymethylsioxane copolymer	7 mg/l	

以外에도 많은 特許가 나와있으나 너무 방대하고 또한 記述하기 困難한 分子構造 등이 많아 여기에서는 省略하겠다.

以上과 같이 니켈鍍金浴 添加劑에 對한 研究는 大端히 많고 特히 特許例를 보더라도 1957年度의 特許初期부터 約20年이 지난 지금까지 사이에 1次光沈劑의 構造上

의 大端한 變化는 없는것 같이 보이며 2次光沈劑와 平滑劑들의 相當한 改良을 볼 수 있다.

끝으로 本誌說이 이 方面에 關心을 가진 분에게 多少남아 도움이 된다면 多幸으로 생각하겠다.

引用文獻

- 1) O.P. Watts, Trans. Electrochem. Soc. 19, 395 (1916)
- 2) O. Volk, H. Fischer, Electrochimica Acta 4, 251(1961), 5 112(1961)
- 3) E. Raub, O. Loeblich, Metalloberfläche 16, 1 (1962)
- 4) K. Balakrishnan, H. Fischer, Trans. Inst. Metal Fin. 43, 192(1965)
- 5) H.G. Gotthard, D. Trivich, Electrochimica Acta 7, 369(1962)
- 6) K.G. Ashurst, Trans. Inst. Metal Fin. 40, 74(1963)
- 7) T.C. Franklin, J.R. Goodwyn, J. Electrochem. Soc. 109, 288(1962)
- 8) 木下宏, 林忠夫, 石田武男, 電化 34, 184(1966)
- 9) J. Edwards, Trans. Inst. Metal Fin. 39, 33, 45(1962)
- 10) S.E. Beacom, B.J. Riley, J. Electrochem. Soc. 108, 758(1961)
- 11) J. Edwards, Trans. Inst. Metal Fin. 39, 52(1962); 41, 157, 169 (1964); 44, 27(1966)
- 12) 清水 泰, et al, 金屬表面技術 26, 258(1975)
- 13) 久保光康, et al, ibid 28, 96(1977)
- 14) L. Serota, Metal Fin. Nov. P.73.(1961)
- 15) E.B. Leffler, H. Leidheiser, Jr, Plating 44, 388(1959)
- 16) S.E. Beacom, B.J. Riley, J. Electrochem. Soc. 106, 309(1959); 107, 785(1960); 108, 758(1961)
- 17) S.A. Watson, J. Edwards, Trans. Inst. Metal Fin. 34, 167(1957); 37, 144(1960)
- 18) O.G. Foulke and O. Kardos, Proc. Am. Electroplater's Soc. 43, 172(1956)
- 19) L. Domnikov, Metal Fin., Dec. P.52.(1962)
- 20) G. Dubpernell, Plating 46, 599 (1959)
- 21) L. Serota, Metal Fin. Jan. P.71 (1962); Mar. P.66(1962)
- 22) L. Serota, ibid Dec. P.70.(1961)
- 23) 李柱性, 朴大基, 尹義博, 國立工業研究所報告 20, 43(1970)
- 24) F.A. Lowenheim, Modern Electroplating 2nd Ed. P.260.(1963), John Wiley & Sons, Inc. N.Y.
- 25) Metal Finishing Guidebook Directory, P.312(1972), Metal and Plastics Publications, Inc. N.J.
- 26) Chemical Abstract and Patents.