

〈技術資料〉

광택전기도금—지금의 광택제가 있기까지

李 柱 性* 記

전문자원이 부족한 우리나라는 기술향상, 기술개발만이 잘 할 수 있는 길이 아닐 수 없다. 이러한 관점에서 오늘날의 전기도금 광택제가 어떻게 개발되고, 발전되어 왔는지를 알 수 있는 John Ather Henricks의 Bright Electroplating—How we made the grade “Metal Finishing, Vol. 79, No. 12 p. 45~47 (1981), Vol 80 No. 1 p. 39~44 (1982)”의 글을 흥미로운 바 있어 소개하고자 한다. — 역 자 주 —

〈머릿말〉

이 글은 Metal Finishing 독자들의 이해를 돕기 위하여 쓴 것이다. 특히, William Blum의 100회 탄생 기념인에 선정하기 위해 본인이 적격자로 설정한 John Henricks에게 부탁했는데 그는 그의 필생을 연구로 일생을 바쳐 분투해 왔고, 현재 활동중일 뿐만 아니라 풍부한 오랜 경력의 소사자이다.

Henricks는 직접 참여자로서, 그리고 측면에서의 예리한 관찰자로서 깊은 연관을 맺어 왔다. 그러므로, 그는 흥미있고 유익한 글을 기고할 자격이 있는 사람이며 우리의 동료이다. 그의 가치있는 견해에 대해 조금도 삭제하지 않았기 때문에 이 글은 바로 그 자신의 견해이며 필요하다면 이해 대해 담변하겠다고 확실히 말했다. Metal Finishing에서는 어떤 회사나 발명자 또는 어떤 광택제와 다른 제품의 장점에 관해서 하등의 특정한 견해도 피력하지 않았다. 만일 Henricks에 관해서 의견이 있으면 독자들은 Metal Finishing에 연락해 주시기 바란다. 우리들은 이를 간행함에 있어 모든 의견을 존중할 것입니다.

(편집인 Joseph Mazia)

〈약 력〉

John Arthur Henricks는 화학 전공으로 Indiana대학교에 입학했고 후에 Michigan 대학교에서 A.L.Ferguson교수에게서 전기 화학의 몇개 과정을 이수하였다. 전기 화학의 고분으로 현재 중사하고 있으며 그의 전문적인 경력의 대부분은 광택전기도금 과정의 개발과 철의 화학적 변환에 의한 Coating 기술의 개발에 관한 것이다.

연태별로 Henricks의 활동 약력은 다음과 같다.

- 1937. 12 — US 특허 2, 101, 580과 2, 101, 581 (Udylite)로 광택 시안 아연 과정을 받음
- 1937. 7. 6 — US 특허 2, 085, 750 (Du Pont)로 카드뮴 광택제 특허 받음
- 1947. 7. 29 — University of Michigan에서 E. M. Baker교수 지도하에서 연구 중 광택 leveling 산성동용 발명 — US 특허 2, 424, 887
- 1955. 6. 7 — 철의 냉각 압출법 발명. 명세 US 특허 (Re-issue) 24, 017
- 1963. 5. 23 — US 특허 3, 090, 709 철의 microcrystalline zinc phosphate coatings의 특허 받음
- 1978. 6. 6 — Robert Wild와 합작으로 광택 산성 아연도금법 개발. 명세 US 특허 4, 093, 523

*瀋陽大学校 工科大学 教授

1930년에서 1980년 사이 반 세기 동안 전기 도금은 주목할 만한 변천을 가져왔다. 1930년 이전에 모든 광택 도금 처리는 Watts욕에 의한 백색 니켈 도금면이나 황산 동욕에 의한 동도금면을 buffing하여 표면을 경면 광택으로 하였다. buffing에 의한 광택면에서 부터 첨가제에 의한 광택면을 얻는 방법이 나오기까지의 기간은 흥미있는 하나의 행로이다. 그것은 경사스러운 일이며 놀랄 만한 발전의 장을 연 훌륭한 화학 실험이었다. 많은 회사와 개인이 광택 도금의 획기적인 약전에 참여했다.

대부분의 광택 도금의 개발이 미국인에 의해 이루어졌다는 점은 흥미있는 점이다. 한가지 예외는 1960년대 말 독일의 Max Schloetter 연구소에 의한 광택 산성 염화아연법의 개발이다.

〈광택 카드뮴 도금〉

광택 도금의 획기적인 진전은 1920년대 말 카드뮴에서 시작되었다. Udylite의 설립자인 Marvin Udy는 1920년대 말 인디애나주 Kokomo에서의 시안화 카드뮴 도금을 개척하였다. Udylite에는 L.K. Lindahl이란 뛰어난 세일즈 맨이 있었는데 그는 아연은 파운드당 12¢이고, 카드뮴은 파운드당 \$ 3.00인데도 불구하고 40일 동안 40개의 새로운 카드뮴 도금 장치를 팔았다. 그러므로, Udylite 연구소는 뛰어난 세일즈맨인 Lindahl이 도금 공장에서 설명한 것과 같은 아름답게 처리되는 새로운 시료를 만드느라 애를 먹었다.

Kokomo의 도금 기술자들은 막대한 양의 피도금 물질을 깨끗이 도금하던지 그렇지 않으면 새로운 일자리를 찾아야 했다고 말했다 한다. 그 도금 기술자들은 도금욕을 개량하기 위해 밤까지 작업을 했으나 성공할 수 없었다. 그때 그들은 백주와 샌드위치만으로 최후까지 고전분투 했으나 지쳐버렸고, 그후 그들은 이 카드뮴욕을 버리고 새로운 조성을 가진 새 도금욕으로 대처해야 할 것이라고 결정했다.

낡은 도금욕을 버리기 전 마지막으로 한번 더 도금해 보았는데 모두들 놀랍게도 그 시료는 광택이 나고 아름다웠다. 그래서 그들은 밤새도록 작업을 해서 세일즈맨이 요구한 모든 원료에 광택 있는 카드뮴 도금 처리를 할 수 있었다. 공장문을 닫고 집으로 가려고 했을때 한 기술자가 모두 함께 식사하러 나갈때 도금조 뒤에 걸여있던 자기의 스웨터가 없어짐을 알았다. 그때, 누가 깔꾸리로 탱크 밑바닥을 긁었더니 wool스웨터에 달렸던

단추 한 줄이 나왔다. 이것이 광택 도금이 탄생한 시초이다. 그래서 wool은 알칼리 용액에서 용해되어 광택제가 된 것이다.

그때 Udylite는 알칼리에서 용해된 wool에 대해 특허를 내게 됐고, 이어서 콜로이드 상태의 단백질에 관한 다른 특허도 냈다. Udylite는 wool이 광택제로 사용된다는 것을 발견했지만 그것은 도금욕에서 가수분해되므로 오래가지 않는다는 것도 알았다. 그래서 첨가제에 대한 연구가 시작되었다.

도금 기술자들은 시안화 카드뮴욕이 무광택으로 도금될 때는 옅은 노랑색이지만 충분한 wool이 용해됐을 때는 광택 도금이 되는데 그때 도금욕은 진한 갈색이란 것에 주목했다. 그래서 피카소의 유명한 유화에서의 “푸른색 시대”에서와 같이 카드뮴 광택제 연구에서도 “갈색 시대”가 시작됐다.

카드뮴을 연구하는 “Brown School”은 갈색 담배가 광택제라는 것을 발견했지만 그것은 오래 사용하면 약간 거칠은 도금이 된다. 그들은 wool보다는 못하지만 커피도 가능성이 있음을 알았다. 이런 단서는 Postum이란 커피를 첨가하는 실험에서 확실해졌으며, 그래서 Udylite는 General Food사가 음료수로서 사람들에게 판 것보다 더 많은 양의 Postum을 이 회사로부터 사들이기도 했었다.

Du Pont의 Grasselli 연구소도 당시 카드뮴을 개발하는 Brown School의 일원이 되었다. 1920년대 말 Maine주는 제지공장에 일침을 가해 리그닌 숄폰산염 폐수를 강에 버리는 것을 규제하였다. 그러므로 제지 공장 폐수는 나중에 그들이 “Goulac”이라고 이름 붙인 갈색 분말로 건조되어 그 sample이 미국내 모든 화학공장 실험실로 보내졌다.

쓸만한 아이디어가 고갈되어 대부분 연구 계획이 담보 상태에 있을 때였으므로, 화학자들은 “Goulac”에 몰두했고, Du Pont Grasselli 연구소의 Clayton Hoff²¹도 마찬가지로 연구하다가 cadalyte라 불리는 갈색 카드뮴 광택제를 만들어냈다.

그 후에도 Grasselli 연구소의 연구 담당 부책임자인 Leon Westbrook 감독하에 카드뮴 도금 연구를 더욱 과학화하였다. Westbrook은 카드뮴 Cyanide욕에서 중금속의 영향을 연구하여 니켈과 코발트가 보조 광택제임을 발견하고, 전류밀도와 도금욕의 중금속 불순물의 허용 한도를 알아냈다.²² 그런 후, 그는 Goulac 광택제에서의 활성 성분을

찾아내도록 필자를 임명했다. 필자는 Goulac에서 리그닌 술폰산염은 단지 매개물이고 광택제의 활성 성분은 aldehyde, furfural, pentosan 부분이란 것을 알고 놀랐다. 이 발견으로 카드뮴에 이용 가능한 모든 aldehydes와 ketones류를 분류하게 되었다¹⁾.

Du Pont의 유기화학자인 Vaughen박사는 aldehyde류의 2차 반응을 연구하여 그것이 도금욕의 시안과 반응하여 칼로이드 상태에 고분자화된 니트릴을 형성한다는 것을 발견했다. 이 생성물에 대한 많은 특허가 출원되었고²⁾, 후에 R.O.Hull사의 고문이 된 Leon Westbrook은 Jack Winters로 하여금 아미노 수지 제동을 좀 더 연구하도록 했다. Winters는 결국 새로운 epichlorohydrin과 압모니아 또는 ethylene diamine과 반응한 polymers를 만들어냈다³⁾. 이런 물질들은 현재 우리들이 사용하고 있는 알칼리 아연도금욕이나 노-시안 아연도금욕 광택제의 선구적인 물질이 된 것이다.

《광택 아연도금》

1933년 자동차 공업의 발전으로 카드뮴 배어링 산업이 호황이었을 때 그들은 카드뮴 수요의 40%를 절했고 그 공급자들은 톱특히 재미를 보았다. Du Pont사는 아연보다 카드뮴이 더 적합하기 때문에 쓰여지지 않고 있었던 두 개의 광택 아연도금법을 실행에 옮겼다. 광택 아연도금의 열쇠는 아연도금욕이 완전히 정제됨으로서 광택도금욕 얻는 것이다.

Du Pont R & H부는 정화제로 sulfur 화합물을, 광택제로는 Polyvinyl alcohol을 썼으며⁴⁾, Du Pont Grasselli부는 아연 분말 정제법과 방향족 aldehydes와 몰리브덴은 광택제로 사용한 것이 특색이었다⁵⁾. 나중에 Udylyte는 광택 아연도금 분야에 진출하여 보다 간편한 정제 방법의 특허를 냈다. Udylyte는 시안화 아연욕에서 광택제와 정화제로 클로이드상 티오요소 또는 티오시안산과 포름알데히드의 수지를 사용했다⁶⁾.

광택 침지와 크로메이트 처리는 광택 아연과 카드뮴에서 중요한 공정이다. 첫번째 광택 침지액은 Ganser의 묽은 질산 용액이고⁷⁾, 두번째는 가장 좋은 Dubpernell과 Sodarberg의 크롬산과 황산의 광택 침지액이며⁸⁾, 셋째로 잘 사용치 않는 Du Pont Grasselli사 Kepfer의 과산화 수소와 황산 용액이 있다⁹⁾.

아연의 크로메이트 피막법은 중크롬산 나트륨과 황산의 혼합 용액을 사용한 아연 coating의 공법

을 발명한 New Jersey zine사의 Wilhelm이 개발했다¹⁰⁾. Wilhelm 이후 Allied Research에서 크로메이트법을 더욱 발전시켰다.

Allied Research의 질은 황록색 coating은 육군 병기의 偽裝과 아연 보호에 사용된다¹¹⁾. 그 연구소는 대부분의 일반 금속에 크로메이트 성질을 첨가함으로써 크로메이트법의 영역을 넓혔고 부식 방지를 위해 여러 종류의 피막을 입혔다. 이들은 또 강력한 고성능 광택 크로메이트법도 개발하였다. 이런 강산 혼합물로 매우 광택이 좋은 크로메이트를 만들었는데 그것은 크롬도금과 비슷한 “부른 광택” 아연면을 남게하기 위하여 알칼리에 침지시켜 거무스름한 크롬을 용해시켜 “포백”을 한 것이다.

강력한 광택 크로메이트 침지액의 일부는 미국 환경청(EPA)이 6가 크롬의 하수구 유출을 제한하기 때문에 사용이 제한되고 있다. 현재는 저농도 6가 크롬을 함유한 질산과 플르오르화 수소산을 묽게 희석한 침지액을 사용하여 부른 광택면을 얻고 있으며 이것은 포백 작업이 필요없다¹²⁾.

광택 카드뮴도금과 광택 아연도금의 발전 과정에서 세번째로 중요한 Udylyte사와 United Chromium사의 공동 연구에서 George Dubpernell이 발명한 ball 양극과 ball anode basket이다¹³⁾. 이 ball 양극을 사용함으로써 도금욕에 일정한 금속 성분을 공급할 수 있는 일정한 양극 면적이 유지된다. 시안화 알칼리 용액에서 철 basket은 난용이지만 금속 ball이 분극하게 되면 만족스럽게 작용한다.

모든 광택도금의 발전에서 중요한 열쇠 역할을 하는 네번째의 발명은 Du Pont Grasselli연구소의 R.O.Hull에 의해 개발된 도금용기이다¹⁴⁾. Hull cell은 상업적인 도금욕의 조정뿐만 아니라 도금 광택제 개발 연구에서도 우수한 도구로 어느 곳에서든 모든 도금 기술자들의 기본적인 도구가 되었다. Hull cell이 전기도금 공업에 끼친 공로는 수천명의 인력으로 한 일로도 비교하기 어렵다.

최근의 사회 생태학 문제와 공해 방지 운동은 전기도금 공업에 대한 가장 심각한 도전이 되고 있다. 결국, 전기도금 기술자들은 그들의 폐수 처리에 각별한 노력을 해야 된다. 이 분야의 개척자인 펜실바니아주 zenienopol에 있는 Lancy 연구소의 Leslie Lancy는 도금후 첫번째 수세조에 적당한 시약을 넣으므로써 작업장에서의 폐수를 중화시키는 특수한 기술을 개발하였다¹⁵⁾.

폐수 처리 기술은 건전하고 혁신적인 화학공학을 이용하여 미국환경청(EPA)가 요구하고 있는

규정에 맞도록 대비해야 한다. 생태학 문제에 대처하기 위해 도금 공업은 도금욕을 단순화하고 많은 무독성 전해질을 개발해왔다. 카드뮴 도금기술자들이 Goulac과 Postum같은 신비로운 혼합물을 버리고 카르부시 셀룰로오즈나 메틸 셀룰로오즈 광택제와 같은 비교적 단순한 콜로이드를 사용하게 된 것은 작지만 하나의 개선된 점이기도 하다.²⁰⁾

시안화물이나 6 가 크롬과 대처하기 위한 무독성 도금욕도 하나의 가치있는 공헌이었다. 피로인 산동육²¹⁾, 노-시안화 알칼리 아연욕²²⁾, 광택 산성 염화아연욕²³⁾, 3 가 크롬 도금욕²⁴⁾ 등은 모두 전기 도금 공장에서 위험한 폐기물을 줄이기 위하여 만들어진 것들이다.

최초의 노-시안화 아연욕은 나트륨 진케이트욕에 기초를 둔 것이다. 이 나트륨 진케이트욕에서 석출된 아연은 검고 분말상이어서 쓸모 없는 것이므로 이 도금욕에는 매우 효율이 뛰어난 광택제가 필요하다. 광범위한 연구 결과 제3차 아민과 제4차 아민 같은 고분자 물질을 사용하게 되었다.

최초로 발견된 제4차 아민은 Udylite사의 Rindt와 Creutz²⁵⁾에 의한 allyl nicotinium bromide와 Du Pont사의 Rushmere²⁶⁾에 의한 benzyl nicotinium chloride이다. 그후 개량된 제4차 아민류는 Winters에 의한 epichlorohydrin-ethylenediamine 축합물의 변형에서 얻어졌다.

Lea Ronal사의 Nobel과 Ostrow²⁷⁾가 발견한 dimethyl amino propyl amine으로부터의 반응 생성물은 이 분야에서 가장 좋은 것으로 증명되었다. 그 뒤의 연구 노력은 특히 piperazine류와 imidazole류를 포함한 잘 알려진 diamine류에 집중됐다. diamine류는 고분자 4차 아민으로 될 수 있는 모든 지방족 dihalide류와 반응한다. 어떤 연구원은 대담하게 nicotinamide와 지방족 diamines들을 동시에 epichlorohydrin과 반응시켰더니 조성이 알려지지 않은 복잡한 화합물이 되었으나 그것은 훌륭한 광택효과를 나타냈다. Dow사의 polyethylenimine류와 4차 아민으로 된 상태 둘 다 사용했다.²⁸⁾

그래서 이 상품은 산성과 알칼리성 아연도금조성에 모두 사용할 수 있어 4차 폴리 아민류의 보다 넓은 사용 범위를 주었다. 알칼리성 아연욕은 시안을 완전히 배제하도록 되어 있는데 많은 도금업자들은 아직까지 큰 폐수처리 문제를 야기시키지 않고 알칼리 아연욕 작업을 단순화하기 위

해 겔론당 반 온스 정도의 시안을 사용하고 있다.

독일의 Max Schloetter 연구소는 그들의 혁신적인 광택 산성 염화 아연 도금기술이 업적을 남겼다. Schloetter의 도금욕은 암모니아와 킬레이트제, 폐수처리가 복잡한 물질을 함유하고 있다.²⁹⁾ Joachim Korpiun과 함께 공동으로 그 공법을 개발한 Joachim Steeg들은 후에 US 특허3,928,149를 획득했는데 이 특허에서도 이런 문제를 인정하였고, 또 킬레이트제와 암모니아가 첨가될 때와 첨가되지 않을 때의 조성을 제시하였다.

Korpiun과 Steeg가 낸 광택제에 대한 특허는 방향족 카르보닐 화합물을 가교 결합시킨 에폭시화된 비이온성 활성제에 기초를 둔 것이다. 그들의 특허 아래 개발된 것은 대부분 본래의 Schloetter특허의 재탕이었다. 그들은 방향족 카르보닐 화합물에서 여러 가지 비이온성 계면활성제의 배합 비율을 서로 다르게 혼합하여 이용했다.

오늘날 산성 아연 분야의 추세는 전기 전도성의 염으로서 염화 암모늄 대신에 염화 칼슘을 대신하고 있다. 그러나 아직까지는 광택제로 여러 가지 방향족 알데히드류, 케톤류 및 산류를 가교 결합시킨 비이온성 활성제가 많이 사용되고 있다.³⁰⁾

〈광택니켈도금〉

현재 대부분의 장식용 광택도금은 광택 니켈도금위에 크롬도금한 것을 쓰고 있다. 광택니켈도금의 실패에서 점차적으로 완벽해질때까지의 이야기는 매우 흥미있다. 1908년 시카고 Meaker사의 화학자 Edward C. Broadwell은 1908년 12월 8일자로 간행된 미국특허 905, 837을 획득했다. 그는 무기염 전해질에 첨가제로서 방향족 술폰산을 사용하는 청구 범위를 청구했으며 특히 나프탈렌-1.5-디술폰산을 강조했다. 그는 역시 방향족 술폰산 존재하에 주된 금속과 함께 석출하는 보조 금속의 사용도 청구범위에 넣었다. 그래서 Broadwell은 최초의 McGean 광택 니켈의 조성이 되었다.

여러해 동안 Meaker사는 산성아연의 광택제로서 나프탈렌-1.5-디술폰산을 공급했다. Meaker사의 부사장 Col. Miller에 의하면 여러해 동안 Broadwell은 나프탈렌-1.5-디술폰산의 아연염을 사용하는 광택 니켈욕을 설치했으며 30년 후까지도 Miller는 이 장치 하나도 바꾸지 않았고 니켈욕에서의 그의 작업을 방향족 polysulfonates로 보완하기 위한 Broadwell의 지침대로 설

비하지도 않았다.

1930년대에 들어서 Schloetter 연구소는 방향족 polysulfonates를 이용한 완벽한 광택 도금유선비를 내놓았는데 그것에는 아연, 주석, 납, 니켈, 전해질이 포함됐다. 그 중 당져 schloetter 광택 도금유선이 미국에서 주목을 받았으나 상업적인 성공을 거두진 못했다. 그 이유는 나중에 알았지만 핏트를 방지하는 완성제를 넣지 않았기 때문이었다. 그러나 Schloetter 니켈유은 광택 니켈에 방향족 술폰산염류를 사용하는 철저한 실험 때문에 도금업자들의 호평을 받았다.³⁶⁾

Harshaw사와 McGean사는 모두 광택 니켈유에 나프탈렌-1.5- 디술폰산을 사용하였다. 이 새로운 광택 니켈도금법이 상업적인 성공을 견었을 때에는 Schloetter 광택 니켈특허는 별로 쓸모없게 되었다. (비록 Schloetter의 특허 청구범위도 불구하고 미세한 결정입자의 크기를 가진 니켈도금은 tragacanth고분자 니켈광택제나 카드뮴과 코발트가 혼합된 합금인 광택제가 Westbrook과 Lutz의 부탄 벤젠 술폰산염으로도 얻을 수 있었다.)

역사적으로 볼 때 처음으로 광택 니켈로 상업적 성공을 거둔 사람은 Weisberg와 Stoddard코발트-니켈유 도금유에 의한 Van Winkle사의 Hanson이다.³⁷⁾ Weisberg 도금유에서의 도금은 니켈에 12% 내지 18%의 코발트를 함유한 합금이 되며 포름알데히드와 개미산염에 의해 광택을 얻는다. 비슷한 장치가 영국의 Hinrichsen³⁸⁾에 의해 특허로 되어있다.

Weisberg의 코발트 함량이 많은 광택 니켈 합금은 고온에서 안정한 성능을 갖고있다. 이러한 성질때문에 스토포트 오븐 내부나 전기다리기 하판 등에 이 도금이 사용되고 있다.

본격적인 광택 니켈의 개발은 몇개의 4개 회사의 많은 우수한 팀에 의해 행하여졌다. 광택니켈 기술에 확고한 기반을 갖춘 4개 회사는 Harshaw Chemical사, McGean Chemical사, Hanson Van Winkle사와 Udylyte Corp이다. 이들의 획기적인 개발에 대한 흥미로운 이야기는 다음과 같다.

Harshaw Chemical 사 :

최초의 Harshaw 광택 니켈은 증진류의 술폰화에 기초를 둔 것이다.³⁹⁾ 이 술폰화된 테르펜은 술폰산 타입의 광택제일뿐 아니라 핏트 방지제로서 작용하는 표면 완성제이기도 하다. 이 Hars-

haw Ni-Brite 광택 니켈은 곧 이 분야에서의 기수가 되었고 이 회사는 금속 표면처리 산업을 통해 수천 갠본이 광택 니켈 거래선을 획득했다.

그러나, 장기간 사용하여 액이 남게되면 석출물의 평판도가 없어지고 니켈도금유은 새것일 때만큼 광택이 나지 않았다. 그것은 alpha pinene이 발연황산에 의해 술폰화된 때 발생하는 매우 복잡한 화학적 작용에 의해 인종의 해로운 반응물이 생성되기 때문이라고 추정된다.

빨리 회복하기 위해 Harshaw는 새로운 공법의 Ni-Brite로 대체했는데 그것은 광택제로 셀렌산과 나프탈렌-1.5- 디술폰산을 사용하여 좋은 광택 니켈을 얻을 수 있는 공정이었다.⁴⁰⁾ 그러나 셀렌은 니켈도금면의 부동태의 원인이 되므로 필연적으로 크롬 도금을 하기 전에 반응성 니켈이 되게해야 한다. 그러기 위해서 묽은 시안화염 용액에서 용극 전기분해가 수행되어야 한다.

이러한 불필요한 작업을 피하기 위해서 Harshaw는 방향족 술폰산염류는 계속 쓰면서 셀렌을 제거하고 이것대신 환원형 fuchsin 염료로 대체하였다.⁴¹⁾ 이 결과 광택 니켈 도금면은 크롬도금 전에 다른 어떤 작업도 필요없게 되었다. 이것을 Harshaw Per-Glow라 이름붙였다.

이와 동시에 Harshaw사의 권위있는 DuRose는 니켈유에서 쿠마린의 불활만한 leveling 성능을 발견하고 보다 우수한 부식방지 효과를 지닌 광택 leveling 니켈유을 개발했다.⁴²⁾ 이 공정을 Per-Glow라 불렀으며 점차 자동차 범퍼 제조업자들이 사용하게 되었다. 왜 그러냐하면 범퍼면에 약간 거칠은 면이 있어도 평활하게 되기 때문이다.

얼마후 Harshaw의 Merton Beckwith는 최초의 샌드위치 니켈도금으로서의 상품 가치를 주기 위하여 Per-Glow 광택 니켈과 Per-Glow leveling 니켈을 결합시켰다. 이것은 앞으로의 발전에 매우 중대한 단계였다. 왜냐하면, 만약 황이 없는 (sulfur-free) 니켈층이 부동태인 크롬도금 밑에서 황 함유 니켈층과 결합된다면 부식은 황 함유 니켈층에서 일어나게 된다. 이 반응은 황이 없는 니켈이 황이 많은 니켈보다 귀(noble) 전위가되기 때문이다.

Harshaw 광택 니켈 개발팀은 상당한 재능을 보여주었고 광택 니켈 도금 기술에 일익을 담당했다.

McGean Chemical 사 :

광택 니켈 도금은 니켈면의 모든 핏트를 제거

하지 않는 한 불가능하다. 무광택 니켈에서는 니켈욕에 과산화수소를 첨가함으로써 핏트를 조절할 수 있으나 과산화수소는 유기 광택제에 의존하는 니켈욕에서는 계속 사용할 수 없다. 그래서 과산화수소가 아닌 핏트방지를 하는 다른 화합물이 필요하게 되었다.

그 해답은 DuPont의 Sodium lauryl Sulfate 같은 활성제의 사용으로 해결되었는데 그것은 니켈 표면에서 수소 기포를 제거하는 것이었다. 이 용액은 각각의 McGean Chemical과 General Motors에 의해 완성되었다. 두 회사는 특허를 특허를 났는데 결국 특허권 싸움은 General Motors의 Clifton을 뺀 Waite와 Martin 쪽의 승리로 판정되었다.³⁷⁾

McGean의 특허권 획득은 이 회사를 광택 니켈 도금업체에서 확고한 위치를 얻게 해 주었고 이 회사는 그들의 광택 니켈판매에 한층 더 열중하게 되었다. McGean사의 광택니켈은 나프탈렌-1.5-디술폰산과 동시 석출하는 아연 금속과 핏트 방지를 위한 sodium lauryl sulfate를 사용함에 기초를 둔 것이다.

2차 세계대전 전에 Harshaw의 Ni-Brite가 선두주자로서 빛을 잃겨짐에 따라 McGean의 광택 니켈이 이 분야에서 기수가 되었다. 그 후 McGean은 순도가 낮은 아연-니켈 합금 대신에 순수한 니켈을 석출시키기 위해 환원된 tri-aryl methane 염료를 첨가하였다.³⁸⁾

Chemetron Corp는 수년 후 그들의 사세 확장으로 McGean Chemical사를 합병했으나 종속된 몇년 후 McGean은 독립회사로서 더 효율적으로 운영될 수 있다고 생각하고 Chemetron으로부터 다시 회사를 되찾았다.

이와 비슷하게 Lubrizol Corp도 R.O.Hull사를 사들였으나 McGean씨와 같이 R.O.Hull사의 사장 John Wyles도 회사가 독립 운영될 때 더 성공적이라고 생각하고 McGuan사가 그랬던 것처럼 회사를 되찾았다. 훌륭한 역사를 지닌 Cleveland의 이들 두 회사는 도금 산업에서 거대한 잠재력을 지니기 위한 유익한 결속을 형성하기 위한 것이다.

Udylite Corp:

Henry Brown은 Schloetter의 방향족 술폰산 니켈광택제 특허에 저촉되지 않기 위해서 방향족 술폰산과 같은 첨가제를 찾으려는 광택니켈에 관한 그의 연구를 시작했다. 그는 광택 니켈로서의

황화합물로 방향족 Sulfonylamides가 사용할 수 있음을 발견하였다.³⁹⁾ 초기에 그는 2차 광택제로서 알데히드류를 선택했다.

Udylite사는 그때 광택제로 toluene sulfonamide, formaldehyde와 aldol에 기초를 둔 새로운 광택니켈을 시판했다. 이 광택 니켈도금은 그것의 낮은 sulfur 함유량 때문에 높은 내식성을 가지는 이점이 있었으나 그 욕은 약간의 관리 문제가 있었다. 계속 작동되고 있을 때 도금욕의 운명은 매우 간단하나 오랫동안 쉬고 있을때는 전류밀도에 문제가 발생하였다.

기계가 멈춘 상태에서는 aldol은 약간의 croton aldehyde로 분해되는데 그것이 그때 수지성 콜로이드로 고분자 중합되고 그 수지성콜로이드가 낮은 전류밀도인 부분에서 구리 표면에 흡착 되어 그 부분에선 도금이 안된다는 것을 Brown은 발견했다. 그래서 Brown은 이러한 문제를 해결할 뿐만 아니라 새로운 광택제의 기술에 대한 중요한 결정을 했다.

Brown은 불포화 상태가 광택 니켈에 대한 열쇠가 되나 그것은 탄소-탄소 결합간의 2중 또는 3중 결합으로부터 나와야 된다는 것을 알았다. 그 이유는 이런 2중, 3중 결합은 aldol 형 고분자 중합을 방지하기 때문이다. 그래서 그는 allyl과 vinyl sulfonate 니켈 광택제를 개발했다.⁴⁰⁾ 이런 불포화 지방족 술폰산염을 사용함으로써 널리 사용되는 공기 교환 광택니켈을 개발할 수 있었다.

불포화 탄소의 이용을 좀 더 연구하기 위하여 Brown은 파운드당 \$180정도의 가격인 Eastman사에서 만든 아세틸렌형인 dimethyl ethynyl carbinol을 주문했다. 그런 후 그것이 삭가린과 결합했을때 최상의 효력을 지닌 니켈광택제가 됨을 알았다. Brown은 1940년 11월20일 그의 특허출원 일련번호 366, 385로 그의 발명품을 발표했으나 이 특허에 대해 어떤 권리도 요구하지 않았다. Udylite사나 Udylite 특허 대리인은 그런 값비싼 약품을 사용하는 것은 현명하지 못한 일이라고 생각했기 때문이었다.

M & T Chemicals사의 Otto Kardos는 아세틸렌류 화합물에 대한 새로운 발견을 하고 그 사용법에 대해 특허를 냈다.⁴¹⁾ Brown은 술폰화된 아세틸렌류에 대해 특허권을 획득했고⁴²⁾ 맨끝에 있는 주산기의 ethoxylation에 의해 된 glycol 류와 acetylenic alcohol 류에 대한 활성과 욕의 안정성을 비약적으로 개량시켰다.

Brown은 quaternized pyridine, quinoline과 acridine 염기를 사용하여 광택니켈에서의 leveling 기술을 발전시켰다.⁴³⁾ 그러나 이런 물질들은 저전류 밀도 부위에서의 강한 흡착성 때문에 사용에 주의할 해야 한다. Harshaw가 특허를 낸 지방족 polyamine류⁴³⁾는 성능은 떨어져도 강한 흡착성이 적기 때문에 leveling 에는 안전하다.

Brown과 Tomaszewski는 비환성이고 비전도성인 입자가 니켈과 함께 석출한다는 것을 알았다. 이 새로운 니켈 도금위에 크롬도금을 하면 우수한 착부 전자가 생성되기 때문에 부식조건하에서도 도금 표면을 뚫고 소자 금속표면까지 닿게 할 양극 반응인 고전류 밀도불 분산 제거시킬 수 있게 되어 있다.⁴⁴⁾ 또 다른 udylite의 광현은 clauss와 Tremmel의 광택 니켈-철 도금법인데 이것은 니켈 도금층과 똑같은 특성을 가지고 있으면서 경제적으로 광택도금을 할 수 있는 특징이 있다.⁴⁵⁾

전기 도금 입자들은 Brown의 도금 기술에 대한 큰 공헌과 광택 도금 이론에 대한 가장 명백한 설명 덕분에 많은 덕을 보았다. 그의 이론은 1968년⁴⁶⁾ AES에서의 William Blum의 기념 강연회에 발표되었고 그의 논문은 1972년 스위스의 Basel에서 제8회 표면 처리 학회에 제출되었다.

Hanson Van Winkle사

Weisberg-Stoddard의 광택 코발트-니켈 합금은 물리식 성질이나 우수한 광택에도 불구하고다른 시판되는 광택 니켈보다 가격 경쟁에서 뒤떨어져 있다. 경쟁력을 강화하기 위해서 Hanson Van Winkle은 보다 저렴한 광택 니켈 공정을 개발하기 위한 연구에 Otto Kardos를 가담시켰다. 유럽에서 활약했던 Kardos는 I. G. Farben사의 Von Reppe에 의해 개발된 새롭고 값싼 아세틸렌 화합물에 정통한 사람이었다. Kardos는 독일에서 광택제를 억제제라고 부르는 acetylenic alcohols가 산 과칼링 용액의 억제제로 사용된다는 사실도 잘 알고 있었다.

그러므로 그는 현명하게 니켈욕에 첨가제로서 상업성있는 acetylenic alcohol과 glycols을 선택했다. 그의 연구는 광택 니켈도금을 크게 개선한 비약적인 발전이었다.⁴⁷⁾ Kardos는 광택 니켈에서 acetylenics의 leveling 성질에 대한 광범위한 연구에 착수했으며 전기 도금에서 leveling에 대한 폭넓은 주제로 몇개의 우수한 논문을 발표했다.⁴⁸⁾

이 연구팀의 Frank Passal과 Gardner Foulke

는 광택니켈과 광택 황산동 도금 분야에 대한 많은 새로운 광택제도 아울러 개발했다.

M & T Chemicals는 Hanson Van Winkle를 합법화하기 전에 United Chromium사를 사들였으므로 크롬 도금에 참여하기로 결정할 것이 먼저였다. 여기에서 4가지의 기술개선을 이룩했는데 첫번째는 Stareck와 Dow에 의한⁴⁹⁾ 자동 조절 크롬욕의 발명이다. 이 우수한 장치는 크롬 도금욕의 조성을 유지하고 조절하는 것을 간편하게 했다.

두번째 개선은 크롬 100배 황산1의 도금욕에 선류효율과 throwing power를 증가시키기 위하여 플루오르의 착화합물을 첨가한 것이다.⁴⁶⁾ 세번째는 Brown에 의해 발명된 크롬산에 접하는 과플루오르화 술폰산 습윤제의 개발이며 이것은 가스발생(수소발생)시 크롬산 포말의 방지이다.⁴⁹⁾ 네번째는 General Motors에 의한 microporous 크롬도금을 도입한 것이다.⁵⁰⁾

<광택 구리 도금>

광택 동 도금은 무기광택제로서 납, 셀렌을 함유하는 시안화구리욕에서 얻을 수 있지만 이 도금욕은 현재 상업적으로 사용하지 않고 있다. Du Pont사의 고속 시안화 구리욕은 음이온 유기 아민 광택제를 사용하여 광택있는 동 도금을 할 수 있는데 그 광택제는 새로운 아연 주화의 도금에 사용될 수 있을 것이다. 그러나 현재 대부분의 상업적인 광택동도금은 2차 대전 이후 개발된 leveling 광택 황산동 도금을 하고 있다.

1940년 무렵 General Motors의 Phillips와 Clifton은 매우 박막한 도금막을 부드럽게 하기 위하여 당밀을 과한 thiourea를 사용한 반광택 황산동욕을 개발했다.⁵¹⁾ Thiourea는 산성동에서 leveling 작용이 매우 좋으나 도금 표면에 취성을 일으키므로 후에 G. M.에서 당밀 대신에 naphthylamine Sulfonic acid를 사용하여 thiourea의 취성을 개량했다.⁵¹⁾ thiourea는 최상급 광택제이나 불안정하고 가수분해되어서 티오시안산 암모늄으로 변화한다.

취성과 티오시안산의 생성문제 때문에 티오 요소와 맞먹는 leveling과 광택을 주는 유기황 화합물의 연구가 꾸준히 계속되었다. Dayton Bright Copper사는 acetyl thiourea, sulfonated acetyl thiourea와 thiourea에 술폰산이 첨가된 것을 사용했고,⁵²⁾ udylite사는 thiohydantoin과 propane sulfone에 의해 sulfonated된 mercaptans를 사용

했다.⁵³⁾ 독일의 Dehydag 사는 leveling 광택제로 효능있는 몇 종류의 sulfonated aliphatic sulfur 화합물을 시판하고 있다.⁵⁴⁾

leveling 효과를 갖춘 최초의 거울같은 산성동 광택제는 1942년 Houdaille 황산동 광택제가 잠깐 나왔었다. 그 도금욕은 2차 세계대전 기간중 자동차 산업이 일시 조업중지 하기 전 꼭 일주일동안 미시간주 Jackson에 있는 Houdaille bumper 공장에서 시도되었다. 그 광택제는 황산화와 슬론 산화를 시킨 톨루엔으로부터 유도된 복잡한 혼합물이었다.⁵⁵⁾

Paul Pine 이 Sulfonated pinene 착화합물과 구조가 모르는 혼합물은 도금 첨가제로서 위험하다는 것을 발견하였다. 그래서 Houdaille는 Battelle Memorial 연구소에 구성성분을 분리할 것을 의뢰하였다. Battelle은 황산동 도금욕에 sulfonated ditolyl sulfide, sulfonated ditolyl disulfide, ditolyl sulfoxide 를 혼합시킨 광택제를 사용 하면 광택 leveling 황산동 도금법을 얻을 수 있음을 찾아냈다.⁵⁶⁾ 전쟁이 끝난뒤 아몽든 Houdaille는 그들의 leveling 을 위하여 이 황산동 도금욕을 설치하지 않았고 대신에 leveling 욕으로 새로운 Harshaw의 Per-Flow nickel 을 선택하였다.

그러나 전쟁이 끝난후 광택구리의 개발은 다시 leveling 광택제로서 sulfonated organic sulfur 화합물에 집중되었다. 한편 leveling 과 거울과 같은 광택을 얻기 위하여 콜로이드 상태의 방향족 polyamine 인 아미노 염료의 착화합물을 사용하였다. 오늘날 상품은 미량의 염소이온이 함유된 황산동 전해액으로서 넓은 leveling 의 범위를 가지고 있다.

〈광택 산성 주석도금〉

통금으로 산성 주석 도금의 가장 큰 이용은 주석 깡통의 제조이다. 전자 공장에서도 많은 특수한 산성 주석 도금을 응용하고 있다. 깡통 공장에서 사용하는 산성 주석도금의 광택도가 낮은 이유는 주석 도금의 유도 가열에 의하여 처리되기 때문이다.

산성 주석 도금은 많은 새로운 광택제의 이용여지가 있는데 최초로 방향족 sulfonic acid의 상업적 이용은 1920년 cresol sulfonic acid를 산성 주석욕에 적용한 것이다.⁵⁷⁾ Clarke와 Britton 은 산성 주석욕 용으로 toluidine-acetaldehyde 축합물을 합성함으로써 amino-aldehyde polymer 광택

제를 개발하였다.

DuPont의 R. A. Hoffman은 산성 주석 에서의 광택제로 polyoxylated 비이온성 계면활성제의 사용을 개발하였다.⁵⁸⁾ 또, 그는 황산카드뮴, 황산 아연, 그리고 황산은 산성도금 장치에서도 비이온성 계면활성제의 사용을 개발하였다.⁶⁰⁾

오늘날 광택 산성 주석도금욕의 대부분은 비이온성 활성제에 의존하고 있으며 보통 카보닐 방향족 화합물과 함께 사용하고 있다. 그래서 산성 주석도금은 뒤에 개발된 광택 산성 염화아연법의 개발을 촉진시켰다.⁶¹⁾ 역사적으로 산성 주석 광택제 연구는 미래의 광택도금 동향에 대한 선도적 역할을 하였다고 말할 수 있다.

〈광택 전기도금의 메카니즘〉

광택 니켈의 메카니즘에 대하여 미국과 외국에서 방대한 양의 연구가 행해지고 있다. 특수한 광택제의 니켈욕 첨가부터 니켈 카바이드와 황화니켈로서 니켈 도금면에 함유될 때 까지의 과정은 아주 신비롭다. 이 과정은 Hoekstra⁶²⁾, Brown⁶³⁾, Watson과 Edwards⁶⁴⁾, Epelboin⁶⁵⁾, Kardos⁶⁷⁾, Ibl⁶⁸⁾, Beacon과 Riley⁶⁹⁾, 그리고 Rogers와 Taylor⁶⁶⁾ 등에 의한 철저한 연구에서 알려졌다. 그들의 업적은 기념할만하여 반드시 깊이 연구되어야 할 것들이다.

1942년 나는 광택도금의 메카니즘에 대한 논문을 발표하였는데 이것은 예언적인 것이었다.⁷⁰⁾ 이 논문에서 메카니즘에 관한 두가지 강력한 가설을 주장하였다. 첫번째 주장은 모든 도금 광택제는 산 pickling시의 억제제와 같이 행동한다는 것이다. 두번째는 미세한 결정입자 상태가 되는 것은 음극피막에 무기 콜로이드의 침전물이 석출 되므로 촉진된다는 것이다.

그 뒤 40년 동안에 첫번째 가정은 1942년 이후 개발된 많은 도금 광택제의 증거에 의해 증명되었다. 니켈, 주석과 아연의 광택제로 사용 되는 4차 아민이 산 pickling시의 억제제로도 유용하다는 것과 아세틸렌 화합물도 역시 산 pickling의 억제제라는 것, 또한 비이온성 계면활성제가 산성용액중에서 oxonium 염 형태로 산성주석도금액이나 산성 아연도금액에 사용하고 있는데 이 계면 활성제가 역시 산 억제제로 작용한다는 것이다. 반면에 음극피막에서의 수산화물 콜로이드에 관한 두번째 가정은 광택 니켈에서만 확립되었다. 나아가서 다른 광택도금 system에서도 확

립되어질 것이다. 나는 모든 저울같은 처리 과정인 광택도금계에서는 무기 콜로이드 도움이 필요하다고 믿는다.

광택 크롬 도금에서의 colloidal chromium dichromate는 잘 알려져 있으나 다른 광택 도금에 대해서는 잘 모르고 있다. 광택 산성동의 거울같은 처리는 염소첨가에 의해 얻어지는 불용성의 염화 제 1 동과 유기황 광택제로부터 나오는 불용성의 황화 제 1 동에 의존한다고 믿고 있다.

마찬가지로, 산성 아연 광택도금에서의 음극피막에는 불용성의 zinc oxychloride가 존재하고 광택 산성 주석도금욕에서도 음극표면에 콜로이드상의 metastannic 산이 존재하지 않을까 한다. 나는 광택도금욕의 음극피막에 무기 콜로이드가 이상한 현상을 연구하는 전기화학을 전공한 호기심 있는 어떤 대학원생을 보고 싶다.

지나간 50년은 전기도금 산업에 간단 명료하고 개선된 광택 도금방법을 제시한 획기적인 기간이었다. 전기도금에 필요한 것을 만들고 있는 생산자들은 그들 상품의 편리함과 높은 신뢰도 문제들을 위하여 열정을 가지고 도전하고 있다.

우리는 앞으로의 50년도 똑같은 열정과 창의적인 시간이 되길 바란다.

〈저자 후기〉

수십년이 지난후 이와같은 기억들이 땅가떨까 우려하여 저자는 Brown 박사, Art DuRose, Swalheim 박사, 그리고 Foulke 박사에게 이 원고를 읽고 충고를 부탁했다. 이들 전기도금의 개척자들은 기꺼이 응락하였다. Foulke는 역사적 가치가 있는 최초의 상업적 니켈 광택제의 개발에 공헌하였다. 1920년 Willis King이란 사람이 잘못하여 그의 들니를 조그만 니켈도금욕에 떨어뜨렸는데 그것을 꺼낸후에 니켈도금욕이 광택나기 시작하였다. 그는 tragacanth 고무가 이빨 고정시 접착제로 사용하는 것을 알았고 이 고무를 니켈도금욕에 사용하는 특허를 Edmund Todd와 함께 미국 특허 1,352,328로 획득하였다. tragacanth 고무는 광택을 내나 취성이 있다. 그러나 니켈도금에 오래도록 광택제로 사용하였다.

Foulke는 1952년 독일 특허 848,890에서 Kampschulte가 주장한 아세틸렌 화합물에 대해 지적했다. 그는 Otto Kardos의 공헌은 아세틸렌 화합물과 황과 산소가 화합된 광택제를 결합시킨 것이라고 Foulke는 말했다. Hanson Van Winkle 과

Munning의 목적은 우선 이들을 결합시키는 광택제의 개발이었고 그 뒤 광택 니켈욕에서의 leveling 현상에 관한 연구를 했다. Foulke와 Kardos는 leveling에 관해서 실험적으로나 이론적으로나 훌륭한 업적을 이룩했다.

(AES 기술 진보 연보 1956, 172page 참조)

Art DuRose는 Harshaw에서 가치있는 일을 하였다. Harshaw는 나프탈렌-1.5-디술폰산 대신에 나프탈렌의 모노-, 디- 및 트리술폰산의 혼합물을 사용하였다. 또 Harshaw Perflo는 coumarin을 포함시켰으며 환원된 fuchsin 염료에 polynuclear sulfonamide도 첨가하였다.

Art DuRose는 Class I의 술폰 광택제와 class II의 leveling 광택제의 상호작용에 대한 가치있는 연구를 했다. 질소함유 화합물 형태인 class II의 광택제는 니켈도금면에 황화합물을 증가시켰고 알데히드와 같은 class II의 광택제는 니켈도금면에 황화합물을 감소시켰다. (DuRose, Trans, Inst, Metal Finishing 38, page 37, 1961 참조).

또, DuRose는 탄소와 황이 니켈침전물의 부식에 미치는 영향에 대한 가치있는 부식 전위의 정확한 측정법을 제시하였다. (DuRose와 Stern의 미국특허 3,183,067)

Art DuRose는 친절하게도 비록 M. Beek가 영국 특허를 얻었지만 Harshaw사의 Walter Karash가 처음으로 Perflo-Perglo 이췌 니켈을 사용했다고 지적하였다.

저자는 1972년 Basel에서 Brown으로부터 “전기 도금에 있어 유기 첨가제의 기능과 구조”에 대한 훌륭한 설명을 들을 수 있는 행운을 얻었다. 나는 이 말을 Brown의 1968년에 행한 Blum기념 강연과 함께 이 글을 쓰는 지점으로 사용하였다. Brown이 이 초고를 읽고난 후 지도 편달한 덕분에 균형잡힌 발표를 순조롭게 할 수 있었다.

광택 도금에 있어서 음극피막에 무기 콜로이드 현상에 대하여 광범한 호기심을 가진 야망있는 전기화학자를 위하여 나는 「The journal of the Electrochemical Society, 128, 10, page 2081, October 1981」에 실린 기사를 추천한다. 이 논문은 “소량의 코발트를 함유한 아연 합금의 전기도금 메카니즘”인데 여기에서 Higashi, Fukushima, Urakawa, Adeniya, 그리고 Matsudo는 산성아연도금중 음극피막에 수산화아연의 존재를 결정하는 전기화학적 기술을 발표하였다.

인 용 문 헌

	미국특허 특허권자* (별기한것 제외)		
1) Chad Humphries	20	1,536,858&859-1925	45) Clauss & Tremmel 20 3,806,429-1974
2) Young & Louth	20	1,692,240-1928	46) H.Brown, Plating Oct. 1968, pages 1047-1055
3) C.M Hoff	6	1,564,414-1925	47) Kardos & Foulke, Proceed. A.E.S. 1956, page181
4) L.R. Westbrook	6	1,681,509-1928	48) Stareck & Dow 16 2,686,756-1954
5) J.A. Henricks	6	2,085,747 to 749-1937	49) Romanowski & 20 3,334,033-1967
6) J.V. Vaughen	6	2,085,776-1937	50) Brown
R.O. Huil	6	2,090,049-1937	51) Phillips & Clifton G.M. Proceed. A.E.S. 1942, page 92
J.A. Henricks	6	2,085,750-1937	52) Phillips & Clifton 8 2,489,538-1945 G.M.
7) J.B. Winters	12	2,833,705-1958	53) Beaver 4 2,391,289-1945
8) F.F. Oplinger	6	2,145,518-1939	54) Creutz et al 20 3,267,010-1966
Barrett & Wernlund	6	2,171,842-1939	55) Strauss et al 5 3,081,240-1963
9) L.R. Westbrook	6	2,218,734-1940	56) J.A. Henricks 11 2,424,887-1947
L.R. Westbrook	6	2,233,500-1941	57) Slunder, Barse & Faust, Plating, Oct. 1950, page 1040
R.O. Hull	6	2,196,588-1940	Safranek, Combs & Faust, Plating, Nov. 1950, page 1149
10) J.A. Henricks	20	2,101,580 & 1-1937	58) Paul Pine, Modern Electroplating (Electrochem. Soc.) 1942, pg. 317
11) C.A. Ganser	9	1,816,837-1931	59) Clarke & Britton, Trans. Inst. Met. Finish. 39, pg. 5, 1962
12) Dubpernell & Soderberg	20	2,021,592-1935	60) R.A. Hoffman 6 2,457,152-1948
13) R.J. Kepfer	6	2,154,455-1939	61) R.A. Hoffman 6 British Pat. 602,591-1948
14) E.J. Wilhelm	17	2,035,386-1936	62) Bellinger & Conoby 3 3,575,826-1968
15) Thomas & Ostrande	2	2,393,943-1946	63) Hoekstra & Trivich, J. Electrochem. Soc., 111, pg. 152, 1964
16) A.E. Chester	18	2,727,841-1955	64) H. Brown, Proc. of the 8th Congress of Sur. Finish, Basel, 1972
Ken Bellinger	3	3,171,765-1965	65) Watson & Edwards, Trans Inst. Met. Finish., 34, pg. 167, 1957
17) George Dubpernell	20	1,868,052-1932	66) Epelboin, J. Electrochem. Soc., 118, pg. 1577, 1971
18) R.O. Hull	6	2,149,344-1935	67) Rogers & Taylor, Trans. Inst. Met. Finish., 43, 75, 1965
19) Lancy Integrated System, Metal Finish. Guidebook, pg. 838, parag. 3, 1981			68) Kardos, Proceed A.E.S., pg. 181, 1956
20) A.W. Liger	21	2,615,837-1952	69) N. Ibi, Proc. Intl. Conf. Surface Finish (Basel), pg. 66, Nov. 1966
21) Jesse Stareck	16	2,081,121-1937	70) Beacom & Riley, J. Electrochem. Soc., 108, pg. 758,1961
22) M.M. Kampe	7	3,655,534-1972	71) J.A. Henricks, J. Electrochem. Soc., 82, pg. 113, 1942
23) Korpiun & Steeg	13	Reissue 27,999-1974	72) See ref. 63, 65, and 68
24) Gyllenspets	1	3,954,574-1976	73) J.H. Lindsey et al, Proceed. A.E.S., 48, pg. 165, 1961
25) Rindt et al	20	3,318,787-1968	R.P. Durham 8 3,157,585-1964
26) J.D. Rushmere	6	3,411,996-1968	74) D.G. Ellis 10 2,662,853-1953
27) Nobel & Ostrow	13	3,869,358-1975	* 부기한 특허권자 색인표를 참조할 것.
28) W.E. Rosenberg	12	3,767,540-1973	특허권자 색인표
29) Msu & Fong	14	4,070,256-1978	1. Albright and Wilson
30) Schloetter	19	1,972,693-1934	2. Allied Research Products
31) Weisberg & Stoddard	9	2,026,718-1936	3. Conversion Chemical Corp.
32) Hinrichsen		British Patent 461,126-1937	4. Dayton Bright Copper Co.
33) Paul Pine	10	2,029,387-1936	5. Dehydag--Germany
34) Harshaw et al	10	2,125,229-1938	6. E.I. DuPont de Nemours
35) Lynd et al	10	2,198,267-1940	7. Enthone Corp.
36) Art DuRose	10	2,635,076-1953	8. General Motors Corp.
37) Waite & Martin	15	2,254,161-1941	9. Hanson, Van Winkle and Munning
38) B.P. Martin	15	2,872,392-1959	10. Harshaw Chemical Co.
39) Henry Brown	20	2,191,813-1940	11. Houdaille Hershey Corp.
40) Henry Brown	20	2,523,191-1950	
41) Kardos et al	16	2,712,522-1955	
42) Henry Brown	20	2,800,440-1957	
43) Henry Brown	20	2,647,866-1953	
44) Thomaszewski et al	20	3,152,972-1964	

- | | |
|--|------------------------------------|
| 12. R.O. Hull Co. | 17. New Jersey Zinc Co. |
| 13. Lea Ronaf Corp. | 18. Promat Corp. |
| 14. Conversion Chemical Co.
(now owned by 3M) | 19. Schioeter Laboratories—Germany |
| 15. McGean Chemical Co. | 20. Udylite Corp. |
| 16. M&T Chemical Co. | 21. Wyandotte Corp. |

* 질 의 응 답 *

㉮ 축수강에 고주파소입한 샷트에 경질크롬도금을 하고 있으나 가끔 밀착불량이 생긴다. 이유가 어디에 있는가? 전처리는 양극처리를 30A/dim²으로 2분간 도금은 사철프로준용에서 육온 50℃로 하고 있다.

㉮ ① 고주파소입한 축수강의 도금에서는 양극 처리시간만이 문제가 되는것이 아니라 도금 전류의 증가상태도 밀착성에 관계가 된다. 양극 처리 후, 정상전류까지 서서히 전압을 높여가면 극간 거리가 좁으며 2.8V 정도에서 석출 되지만 그전까지는 유극표면(도금면)에 약간의 수소 가스가 발생하여 그에 의해 표면이 정정화된다고 알려져 있다. 이 수소가스에 의한 정정화시간이 짧으면 밀착불량을 일으키게 되는데 실험에 의하면 대체로 3분정도의 시간이 필요하다 2분내에 도금이 석출되면 거의다 밀착불량을 일으킨다. 이와같은 경우 예정시간을 아무리 길게하여도 효과는 없다. 그러므로 도금전류에 관해서는 전압을 2.5V로 3분간 유지하고 그때부터 서서히 전류를 높여주어야 한다.

② 다음 육온에 관해서는 질량이 큰(부거운)재품을 도금할 경우는 도금조에 넣어서 그 할륨 자체의 온도가 육온과 같은 온도가 될때까지는 상당한 시간을 요하게 된다. 특히 겨울철은 이것이 큰 문제로, 그때로는 도금면 부근의 육온이 냉각되어 예상외로 낮은 온도의 상태에서 도금을 시작하는 셈이 된다. 육의 온도가 너무 낮으면 양극 처리도 충분히 퍼지 않을뿐 아니라 밀착성도 나빠진다. 그러므로 조건이 허락하면 유성온도를 2

~3℃ 높이거나 이것이 불가능하면 도금 조건에 넣고 일정시간 방치해두어 도금하려는 부품의 온도가 충분히 올라간후 도금을 시작하면 좋다.

③ 끝으로 퍼도금물의 내부응력이 밀착에 관계할 경우를 일러두고자 한다.

고주파소입을 한후 템퍼링온도가 너무 낮으면 내부응력이 잔유하여 밀착불량을 일으키는 일이었다. 특히 템퍼링온도가 150℃이하 일때는 이 내부응력에 의한 밀착불량을 생각해볼 필요가 있다. 이때 샷트의 메이커와 상의하여 템퍼링온도를 20~30℃정도 더 높여서 하는것이 좋다. 일반적으로 메이커측에서는 샷트의 경도를 높이기 위해 저온템퍼링을 행하고 있으나, 경질크롬도금을 시행한 경우는 표면의 내마모성은 도금층에서 떠날게 되는 것이므로 모재 자체는 내압성이 있으면 그것으로 충분하다. 이런 뜻에서 볼때 높은 템퍼링을 한편이 내압성이 좋은 경우가 많다. 따라서 도금을 하는 이상은 그 밀착성에 중점을 두고 생각을 해야한다.

일부에 밀착불량이 생긴도금은 정상적으로 도금된 부분의 밀착력도 충분히 강하다고 볼 수는 없다.

민약 템퍼링온도를 높일수가 없는경우는 하기에 액체호오닝이나 샌드블라스트 등을 시행하여 기계적인 부착력을 가해 까지는 일을 방지하고있다. 이때 도금한 그상태에서는 육안으로 발견하기가 매우 어려움으로 버퍼연마, 연삭연마를 한후 면밀히 검사하여 밀착불량을 빠짐없이 찾아내도록 하는것이 중요하다.