(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C25D 1/22 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년08월31일
(11) 등록번호 10-0618165
(24) 등록일자 2006년08월23일

(21) 출원번호 10-2004-7005106
(22) 출원일자 2004년04월07일
번역문 제출일자 2004년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/032607
국제출원일자 2001년10월23일

(65) 공개번호 10-2004-0051600
(43) 공개일자 2004년06월18일
(87) 국제공개번호 WO 2003/035944
국제공개일자 2003년05월01일

(73) 특허권자 아토테크더치랜드게엠베하
독일연방공화국데-10553베를린에라스무스스트라세20

(72) 발명자 커피배리더블류.
미합중국28645노스캐롤라이나주리노로비마틴로드2600

(74) 대리인 조의제

(56) 선행기술조사문헌
04263100 *
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 정상익

(54) 무전해니켈을 박리하기 위한 전해방법 및 혼합물들

요약

옥소산들 및/또는 옥소산염들 및 과산화수소의 신규한 용도를 포함하는 전해박리용액들은, 철, 강철, 알루미늄 및 티타늄 합금 뿐만 아니라 다른 선택가능한 전기전도성 기판들로부터 무전해니켈의 급속한 제거를 위하여 제재화된다. 상기 제재들은 기판의 에칭에 개선된 내성을 제공하고, 킬레이트화합물들, 크롬산염들, 질산염들 또는 진한 산용액 없이 제재화할 수 있으므로, 작업자안전을 증진시키고 소비된 박리용액들의 폐기처리비용을 감소시킬 수 있다.

색인어

무전해니켈적층물, 전해용액, 박리, 옥소산들, 과산화수소

명세서

기술분야

본 발명은 기판으로부터 무전해니켈을 박리하기 위한 전기박리방법 및 혼합물들에 관한 것이다. 전기박리방법은 전기도금의 역으로 설명될 수 있다. 전기도금이 기판에 금속막을 도포하는 것인데 반해, 전기박리는 기판으로부터 막을 제거하는

것이다. 막은 전기분해시, 양전위에 의해 그것의 표면에 끌려진 용액조(bath) 내의 음화학이온들과 결합함으로써 용해된다. 박리제(stripper)의 목적은 하부기판의 손상없이 막을 제거하기 위한 것이지만, 대부분의 양극반응들은 막과 기판 사이를 구별하지 못해 기판의 에칭을 야기하게 된다.

무전해니켈은 강한 내화학성 막이기 때문에 공격하기 어렵다. 무전해니켈의 내화학성의 일례로는, "질산방울시험(nitric acid drop test)"이 있다. 진한질산 한 방울이 무전해니켈막의 표면에 도포된다. 소정시간 내에 어떠한 에칭이 일어나는 경우, 시험은 실패(fail)이다. 이들 강한 내화학성 막들을 빠르게 제거할 수 있는 비교적 순한 화학제재들 및 방법의 발견은 막대한 경제적 가치를 가진다. 이것은, 박리방법이 친환경적으로 이루어질 수 있고 불완전하게 도금된 부분들의 복원에 사용되기에 안전할 수 있다면 더욱 바람직하다.

배경기술

자가촉매 화학니켈적층(autocatalytic chemical nickel deposition, 현재는 통상 '무전해니켈도금'이라 함)의 발명 이래로, 상기 적층물의 우수한 내화학성은 다양한 제조물들을 보호하는데 널리 사용된다고 알려져 왔다. 이러한 내화학성은, 수년간 적층물의 구조를 변형시킨 혁신적인 제재들로 개선되어 화학적 공격에 보다 내성을 가지게 되었다. 그러나, 기판은 그대로 유지하면서 무전해니켈만을 제거하는 일은 점점 어렵게 되었다.

성공도를 변화시키면서 무전해니켈을 박리하기 위한 시도가 다양한 방법들로 이용되어왔다. 시도된 최초의 방법들 중 하나는, 전해니켈을 박리하기 위하여 통상 사용하는 전해박리제(electrolytic stripper)였다. 박리제는, 역전류를 이용하여 진한황산으로부터 제조되었다. 일반적으로, 박리된 부분은 박리용액조에 침지되어 직류전원의 양(애노딕)의 리드에 접속된다. 전류는 리드 또는 그래파이트(graphite)로 이루어진 음극전극(캐소드)으로 트래버스된다. 부동태(passivity) 원리를 이용한 방법, 즉 니켈적층물이 황산염이온의 작용으로 용해되는 경우에, 니켈과 다르게, 고농축된 황산의 존재하에 강철기판의 화학적 특성들은 강철패시브(steel passive)를 공격하게 되어 산소가 발생되게 한다. 이 방법은, 단지 강철이었기 때문에 대부분의 무전해니켈적층물들을 박리하기 위하여 시도하였을 때 실패하였고, 무전해니켈은 부동태(passive)로 되었다.

미국특허 제4,356,069호(Cunningham)는, 진한황산, 크롬산 및 과산화수소로 구성된 전기니켈박리제(electrical nickel stripper)를 설명한다. 이 제재는 철(ferrous)기판들로부터 니켈뿐만 아니라 크롬도 제거한다고 주장되었다. 이 특허는, 상기 제재가 무전해니켈적층물들을 박리한다고 언급하였지만, 그것의 커다란 위험성을 지닌 크롬 및 황산함량의 높은 처리비용의 단점들이 있고, 재도금 전에 기판으로부터 산화층을 제거하기 위해 가지는 첨가단계가 시도되어야 한다.

다른 크롬산계 전기니켈박리제는 미국특허 제4,647,352호(Cook)에서 기술된다. 이 특허에서는, 크롬산, 인산 및 이황화나트륨의 조합이 무전해니켈을 전기적으로 박리하는데 사용될 수 있다고 기술된다. 그러나, 이 제재는, 용액조에 황산염이온들의 유입에 대한 민감성의 문제가 있어서 탄산바륨처리의 이용을 요구하게 되고, 이는 기판을 에칭시키는 원인이 된다. 소비된 박리용액조들의 처리도, 높은 크롬산 함량으로 인하여 매우 비싸다.

미국특허 제4,664,763호(McMullen 외)는, 니켈막들을 박리하기 위하여, 전해박리전지(electrolytic stripping cell)의 애노드 및 캐소드 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 불완전하게 도금된 부분들을 이용하여, 전극들을 가로질러 교류를 인가하는 크롬산을 포함하는 수용성박리용액을 개시한다. 전해니켈막들 및 전기분해니켈막들은 이 방법에 의해 박리된다고 한다. 이 박리방법은, 기판의 에칭을 방지하는 것을 보조하기 위하여, 요오드화칼륨(potassium iodide)과 같은 여러 선택적인 에칭억제제들을 인용한다. 그러나, 이 방법은 에칭가능성 및 높은 함량의 크롬산의 비싼 처리비용의 문제가 있다.

다른 전해박리방법들은, 대개 질산암모늄 또는 질산나트륨과 같은 질산염들을, 갤런(gallon)당 약 3파운드의 농도로 이용한다. 이 방법들은, 철 및 강철로부터 전기도금니켈 및 일부 낮은 함량의 인을 함유한 무전해니켈적층물들을 제거하기 위하여 역직류(reverse direct currents)를 이용한다. 니켈이 용해함에 따라, 박리용액조에는 대량의 슬러지문제들을 야기하는 급격한 pH변화들이 발생한다. 커다란 면적들의 비박리된(unstripped) 니켈의 산발적인 부동태는, 노출된 금속이 불완전하게 박리된 부분으로 인한 전류의 영향하에 부동으로 됨에 따라 발생한다. 이 문제는, 약 7% 이상의 인을 함유한 무전해니켈적층물을 박리하려고 시도하는 경우에 보다 확실하게 나타난다.

침지니켈박리제들(immersion nickel strippers, 전류 불필요)은, 니켈적층물들을 박리하기 위하여 용액조 내의 용해성 니트로벤젠화합물들에 시아나이드(cyanide)화합물들과 함께 공급되었다. 이 박리제들은 1-7%와 같은 낮은 함량의 인을 함유한 무전해니켈을 박리하기 위하여 제한적으로 사용된다고 알려지며, 더 높은 함량의 인을 함유하는 무전해니켈적층물은 박리되지 않거나 비실용적인 방법에 의해 낮은 속도로 박리된다. 오염발생을 제어하는 것과 함께, 처리부담이 증가함에 따라 시아나이드의 사용은 점점 비싸지게 된다.

수용성 니트로벤젠화합물을 이용한 니켈박리용액조는, 암모니아 및 암모늄염들 또는 에틸렌디아민 및/또는 그것들의 균등물들 중 어느 하나와 같이, 다양한 범위를 가진다. 이 용액조들은 전해니켈의 적층물들에 잘 작용하고, 일부 낮은 함량의 인을 함유한 무전해니켈들은 시간당 약 0.001인치의 박리속도를 달성하지만, 높은 함량의 인을 함유한 무전해적층물들은 평균 시간당 0.0003인치 미만의 느린 제거로 진행된다. 이러한 유형의 박리용액조들의 적절한 폐기는, 그들의 독성 및 높은 킬레이트력 때문에 매우 비싸다. 이들 용액조들은, 무전해니켈막들을 제거하기 위하여 약 160-190°F로 조절되고, 열화학분해 뿐만 아니라 열에 의한 휘발성화학성분들의 손실을 통하여 매우 손상받기 쉽다.

미국특허 제4,554,049호(Bastenbeck)는, 술팜산(sulfamic acid), 과산화수소, 질산염들 및 염화물들을 이용한 침지니켈 박리제를 개시한다. 이 특허는, 낮은 함량의 인을 함유한 무전해니켈(7% 미만)을 박리하는 것을 주장하고 있으나, 높은 함량의 인을 함유한 적층물들을 효율적으로 박리할 수는 없다.

미국특허 제4,720,332호(Coffey)는, 용해성 니트로벤젠화합물들, (킬레이트제로서) 쯔비터이온들(Zwitterions), 황화물 생성화합물들, 탄산염들 및 무전해니켈적층물들의 빠른 제거를 위한 역전류의 사용을 이용하는 니켈박리용액조를 개시한다. 이 방법은 무전해니켈을 빠르게 제거하여(시간당 0.002인치 이상) 잘 작용하는 한편, 가끔 높은 고전류밀도영역들에서 미세하게 에칭되어 고광택면들을 무디게 한다.

따라서, 본 발명의 목적은, 낮은 함량 및 높은 함량의 인을 함유한 무전해니켈적층물들을 동등한 고효율 및 용이성으로 전기적으로 박리하기 위한 제재를 제공함으로써 무전해니켈의 박리기술을 개선시키는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은, 기판이 에칭되는 것에 대한 개선된 내성을 지닌, 무전해니켈을 전기적으로 박리하기 위한 제재들을 제공하는 것이다.

또 다른 목적은, 킬레이트들, 질산염들, 크롬산염들, 시아나이드 및 고농도의 산성용액들을 제거함으로써 작업장에서 사용하기에 보다 안전하고 보다 친환경적인 대안적인 박리제재들의 선택을 제공하는 것이다.

또 다른 목적은, 기판에 거의 손상을 주지않으면서, 전기적으로 적층된 광택니켈, 전기적으로 적층된 술팜산니켈(sulfamate nickel) 및 고함량의 니켈합금들로부터 무전해니켈을 박리하기 위한 제재들 및 방법들을 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 전해박리용액조들(electrolytic stripping baths)은 옥소산들(oxoacids) 및/또는 옥소산염들(oxoacid salts), 및 과산화수소로 이루어진다. 무전해니켈적층물들은 옥소산들 및/또는 옥소산염들 및 과산화수소를 함유한 전해용액조의 애노드에 용해될 수 있다는 것을 발견하였다. 철(iron), 주조철(cast iron), 강철합금(steel alloy), 스테인레스강철(stainless steel) 및 티타늄(titanium)으로 이루어진 기판들은, 과산화수소/산의 몰비(mole ratio)가 하나의 이온가능한 수소를 가진 강한 옥소산들에 대하여 약 3.75, 및 두 개 이상의 이온가능한 수소들을 가진 강한 옥소산들에 대하여 약 7.5의 최소 적합 몰비 이상으로 유지되는 경우, 전기분해시 공격으로부터 보호된다. 약한 옥소산들이 약한 옥소산염들과 결합하여 용액조를 구성하는 경우에는, 1.5정도의 낮은 과산화물/옥소산의 비율들도 사용될 수 있다. 단지 황산 및 술팜산(sulfamic acids) 및/또는 그들의 염들에 의한 알루미늄기판들에의 공격을 방지하기 위해서는, 강한 옥소산들로부터 선택될 수도 있고, 소정의 과산화수소와 친화성을 보이는 약한 옥소산들 및/또는 염들이 사용될 수도 있다. 기판들로부터 전기도금니켈, 주조니켈, 코바르(kovar, 철, 니켈, 코발트합금) 및 술팜산니켈을 박리하는 경우, 약한 옥소산들 및/또는 옥소산염들의 결합들만이 사용되어야 한다.

본 발명의 목적들을 달성하기 위하여, 산은 약 $2x10^{-1}$보다 큰 해리상수(K_1)를 가지는 강산이 고려된다. 강한 옥소산들의 예들은 황산(sulfuric acid), 질산(nitric acid), 술팜산(sulfamic acid), 알킬술폰산(alkyl sulfonic acid), 아릴술폰산(aryl sulfonic acid) 및 황산의 모노알킬에스테르들(monoalkyl esters of sulfuric acid)을 포함한다.

약한 옥소산들의 예들은 인산(phosphoric acid), 피로인산(pyrophosphoric acid), 알킬인산(alkyl phosphoric acid), 글루코포스폰산(glucophosphonic acid), 옥살산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 프로판산(propanoic acid), 비스메탄올프로판산(bis methanol propanoic acid), 아세트산(acetic acid), 부탄산(butanoic acid), 벤조산(benzoic acid), 프탈산(phthalic acid), 시트르산(citric acid), 타르타르산(tartaric acid), 말산(malic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid), 부티르산(butyric acid), 숙신산(succinic acid), 글리콜산(glycolic acid), 글루타르산(glutaric acid), 글루

콘산(gluconic acid), 아디프산(adipic acid), 붕소산(boric acid), 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid) 및 그 균등물들, 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid), 아미노아세트산(amino acetic acid) 및 폴리비닐술폰산(polyvinyl sulfonic acid)을 포함한다.

본 발명에서 적용되는 과산화수소의 농도는 약 1% 내지 약 99% 일 수 있으나, 약 8%의 농도가 바람직하다. 개시된 최소의 과산화물/옥소산의 몰비들을 유지하는 동안, 옥소산 및/또는 옥소산염들은 0.01몰/ℓ부터 포화상태까지 변화시킬 수 있다.

본 발명의 실행을 위한 pH범위는 약 0-8이고, 보다 바람직한 pH범위는 약 1-7이며, 가장 바람직한 범위는 약 1.5-4.5이다.

무산소할로겐산들(불산 및 염산)은, 이들 산들 및/또는 그들의 염들이 박리용액조에서 약 0.1몰/ℓ 이상의 양으로 사용되는 경우에는 철 또는 강철기판들에의 공격을 방지할 수 있는 적절한 과산화수소/산의 비율이 없기 때문에, 본 발명으로부터 제외된다. 요오드산, 브롬산 및 크롬산들 및/또는 염들은, 과산화수소와의 혼합시 또는 박리과정 중, 과산화수소와의 불친화성 때문에 제외된다.

본 발명은, 옥소산들 및/또는 옥소산염들 및 과산화수소로 이루어진 박리용액조들을 이용하여, 무전해니켈적층물들이 철, 주조철, 강철합금, 스테인레스강철, 알루미늄 및 티타늄의 기판들로부터 전기적으로 박리될 수 있는 것을 개시한다. 놀랍게도, 전기적으로 적층된 니켈, 주조니켈, 코바르 및 높은 니켈함량의 합금기판들은, 약한 옥소산들 및/또는 옥소산염들로 이루어진 박리용액조에 의한 현저한 기판공격없이 무전해니켈적층물들을 박리할 수 있다. 또한, 무전해니켈은, 강한 옥소산들 및/또는 강한 옥소산염들이 황산 및 그것의 염들 및/또는 술팜산 및 그것의 염들로부터 선택되는 경우에는, 기판에 대한 현저한 공격없이 알루미늄기판들로부터 박리될 수 있다. 과산화수소와 친화적인 약한 옥소산들 및/또는 옥소산염들도 알루미늄으로부터 무전해니켈을 박리하기 위하여 사용될 수 있다. 하나의 이온가능한 수소를 가진 강한 옥소산들에 대하여 과산화수소/옥소산의 몰비가 최소 약 3.75 이상으로 유지되는 경우, 및 두 개 이상의 이온가능한 수소들을 가진 강한 옥소산들에 대하여 과산화수소/옥소산의 몰비가 약 7.5로 유지되는 경우, 금속들은 전기분해시 공격으로부터 보호된다. 약한 옥소산들 및/또는 약한 옥소산염들이 결합하여 박리용액조를 구성하는 경우에는, 1.5정도의 낮은 과산화물/옥소산의 비율이 사용될 수 있다.

무산소할로겐산들(불산 및 염산)은, 이 산들이 박리용액조에 약 0.1몰/ℓ 이상의 농도로 존재하는 경우, 철, 강철합금 및 알루미늄기판들의 공격을 방지할 수 있는 과산화수소의 적절한 농도가 없기 때문에, 본 발명에서 제외된다. 용액조 내에 비교적 많은 양의 옥소산이온들이 수반되는 경우에, 극히 소량의 할로겐이온들로는 기판을 공격할 수 없다. 예컨대, 식수의 염소처리(chlorination)에 의한 염소이온의 양은 기판에 영향을 미치지 않으나, 염소이온의 농도가 약 1몰/ℓ 이상으로 증가하는 경우에는 기판의 일부공격이 발생할 수 있다.

용액조전도성 및 작업자안전과 같은 현실적 상황들을 고려하는 경우, 약 5-20부피%의 과산화수소(50%과산화수소 사용시 10-40부피%)가 바람직한 작용범위이며, 7-10부피%의 과산화수소(50%과산화수소 사용시 14-20부피%)가 가장 바람직한 작용범위이다. 이 범위의 과산화수소 농도에 대한 적절한 과산화수소/산의 몰비를 사용함으로써, 약 100amps/sq.ft의 전류밀도들에서 박리할 수 있다. 작업자안전, 폐기물고려들 등의 현실적 고려들이 없다면, 과산화수소에 대한 최대농도의 제한은 없다.

옥소산 및/또는 옥소산염들의 농도는, 과산화물/산의 최소 몰비들이 유지되는 한, 다양한 범위들에 걸쳐 변화할 수 있다. 산 및/또는 염들은 0.01몰/ℓ부터 포화까지 변화할 수 있다. 그러나, 용액조를 통해 흐르는 전류는 일정주기동안 박리된 니켈량을 결정하기 때문에, 박리용액조는 낮은 전기저항을 가지는 것이 바람직하다. 따라서, 용액의 전도성을 증가시키는 옥소산들 및/또는 옥소산염들의 양 및 종류의 선택은, 무전해니켈막의 빠르고 경제적인 제거를 위하여 매우 중요하다.

본 발명의 박리용액조를 제어하기 위한 바람직한 온도범위는 약 60-115°F이고, 가장 바람직한 온도범위는 약 80-100°F이다. 물론, 상기 온도보다 보다 낮거나 높은 온도들도 사용될 수 있지만, 더 낮은 온도들에서는 낮은 전도성 및 용해성이 일어나고, 더 높은 온도들에서는 가속된 과산화물분해가 발생할 수 있다.

실시예

이하 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

실시예 1

이하의 용액조는 킬레이트화되지 않았기 때문에, 이 제재화의 소비된 박리용액조의 폐기처리는 간단하고 저렴하다. 그것은 통상의 초산(vinegar)의 약 3배의 아세트산 함량만이 함유되어 있기 때문에 매우 안전하게 사용된다. 과산화물 함량은 머리카락을 표백시킬 수 있을 만큼 높으나, 작업자들에게 심각한 위험을 줄 정도의 높은 농도는 아니다.

화학약품 함량

모노소디움포스페이트 20g

아세트산(68%) 20㎖

과산화수소(50부피%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물(수돗물)

과산화물/산의 몰비 : 1.82

상기 화학약품들은 용해되어 총 140㎖의 용액으로 제조되었다. 용액의 온도는 90°F로 조절되었다. 2.1인치 폭의 스테인레스강철캐소드들이 용액이 담겨진 비커의 어느 한 면 위에서 용액에 놓여지고, 가변전압직류전원의 음(-)측에 연결되었다. 0.001인치의 약 12%의 인을 함유한 무전해니켈로 도금된 1인치 폭의 연강패널(mild steel panel)이 두 개의 스테인레스강철캐소드들 사이의 비커중심에 매달려 있다. 도금된 패널은 전원의 양(+)측에 연결되었다. 용액의 층형성을 방지하기 위하여, TEFLON®(폴리테트라플루오로에틸렌)코팅의 교반막대가 비커 내에 놓여져 용액을 천천히 교반하는데 사용되었다. 전류가 인가되었고, 박리용액을 가로지른 전압강하는 4로 조절되었다. 도금부에서 순간적인 거품들이 형성된 후, 니켈은 박리용액조에 용해되기 시작하였고 애노드에서의 모든 거품발생은 정지되었다. 초기전류는 0.75amps이었다. 약 30분 후, 강철계금속은 도금부 하부의 90도 각도에서 노출되기 시작하였다. 질산염계 전해박리제들과 다르게, 노출된 강철기판은 가스(gas)가 아니다. 무전해니켈막은 계속 용해되고, 그것이 감소됨에 따라 패널의 모든 면들로부터 수축되어 포물형으로 되었다. 무전해니켈로 도포된 잔류면적이 용액에 노출된 패널면적의 약 30%인 경우, 금속으로부터 천천히 가스발생이 시작되었다. 약 45분 후, 무전해니켈은 패널에 남아있지 않았다. 추가적인 15분에는 완전한 박리를 확인하고, 강철패널에서 소정의 에칭이 발생한다면 이것을 확인할 수 있는 시간이다. 에칭은 발생하지 않은 것으로 확인되었다. 연강패널은, 무전해니켈도금용액 내에 먼저 침지된 경우에만 광택이 났다.

알루미늄테스트패널들도 이 용액에서 동일하게 우수한 결과들로 박리되었다.

다음의 실시예들은 실시예 1에 따라 구성된 것으로, 본 발명에서 사용될 수 있는 다양한 옥소산들 및/또는 옥소산염들을 보여준다.

실시예 2

화학약품 함량

황산수소나트륨 12g

황산나트륨 15g

과산화수소(50%) 35㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물(수돗물)

과산화물/산의 몰비 : 6.1

이 용액조는 실시예 1보다 전류의 흐름에 대하여 적은 저항을 가졌고, 용액조를 가로지른 4볼트의 초기전압강하에서 초기전류는 1.02암페어였다. 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 패널은 약 30분 이내에 동일한 우수한 결과들로 박리되었다.

실시예 3

화학약품 함량

황산(66^0 Baume) 2.35㎖

과산화수소(50%) 35㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물(수돗물)

과산화물/산의 몰비 : 15.0

상기 용액조는 실시예 1과 같이 구성되었다. 상기 용액조는 매우 우수한 전도성을 가졌다. 그것은, 강철, 알루미늄 및 티타늄으로 이루어진 기판들로부터 가시적인 공격없이, 박리되었다. 니켈 2.35g이 용액조 내에 공급되었고, 계산상으로 97.9%의 산이 니켈과 반응하기 위하여 사용되었음을 보여준다. 이 용액조의 부가적인 사용은, 니켈함량이 2.35g에 이르렀을 때에 측정된 pH 4.8로부터 pH를 급격하게 상승시켰다. 연속적인 박리는, pH가 약 6-7로 됨에 따라 수산화니켈의 침전 및 과산화수소의 급격한 분해를 야기하였다.

실시예 4

화학약품 함량

시트르산 10g

구연산-3나트륨 10g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물(수돗물)

과산화물/산의 몰비 : 6.79

강철, 알루미늄, 티타늄 및 주조철의 기판들에의 우수한 결과들이 얻어졌다.

실시예 5

화학약품 함량

황산암모늄 14g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

이 용액조는 강철기판에 대한 뚜렷한 공격없이 무전해니켈을 우수하게 박리하였으나, 용액은 pH가 6-7로 상승함에 따라 니켈수산화물로 탁하게 되었다. 과산화물은, pH가 5.5 이상으로 상승함에 따라 더욱 불안정하게 되었다.

실시예 6

화학약품 함량

황산마그네슘 15g

과산화수소(50%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

이 용액조는 강철에 대한 공격없이 무전해니켈을 박리하였으나, 시험시 6-8의 높은 pH로 인하여 과산화물분해가 급속하게 진행되었다.

실시예 7

화학약품 함량

시트르산-3나트륨 10g

시트르산 10g

총부피 140㎖로 채우기 위한 과산화수소(50%)

과산화물/산의 몰비 : 44.4

이 용액조는 과산화수소 농도의 상한값을 시험하기 위하여 사용되었다. 용액은 실시예 4에서 얻어진 것과 뚜렷한 차이 없이 우수하게 작용하였다.

실시예 8

화학약품 함량

인산-1나트륨 15g

시트르산 10g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 7.4

이 용액조는 60amps/sq.ft.에서 우수하게 박리되었다. 용액의 일부가열은 용액조의 전지저항에 의하여 야기되었다. 용액조는 1시간 10분동안 3.25밀리의 무전해니켈을 박리시켰다. 강철기판에 대한 공격은 나타나지 않았다. 강철 또는 알루미늄 기판들에 대한 가시적인 공격은 관찰되지 않았다.

실시예 9

화학약품 함량

술팜산 10g

인산-3나트륨 10g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.4

이 용액조는 60amps./sq.ft.에서 시험되었다. 강철, 알루미늄 또는 티타늄계 금속들에 대한 공격은 관찰되지 않았다.

실시예 10

화학약품 함량

포름산 10㎖

포름산나트륨 10g

과산화수소(50%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 2.1

이 용액조는 강철, 알루미늄 및 주조철 기판들로부터 니켈을 박리하는 우수한 결과들을 보여주었다.

실시예 11

화학약품 함량

아세트산(68부피%) 10㎖

아세트산나트륨 10g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.1

이 용액조는, 낮은 용액전도성 때문에, 4볼트에서 실시예 1의 용액보다 약 10배 느리게 박리되었다. 용액은 강철기판을 공격하지 않았다.

실시예 12

화학약품 함량

황산나트륨 10g

글루타르산 10g

과산화수소(50%) 22㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 5.1

이 용액조는, pH 4.4에서 시험이 종결되기 전에, 2.51g의 무전해니켈을 용해시켰다. 강철기판에 대한 공격은 관찰되지 않았다.

실시예 13

화학약품 함량

염화나트륨 5g

아세트산(68%) 10㎖

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.1

상기 용액조에서는, 높은 염화물 함량으로 인하여 강철계금속이 에칭되었다.

실시예 14

화학약품 함량

염화나트륨 8g

아세트산(68%) 20㎖

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 1.5

이 용액조는, 실시예 13의 결과에 비해서, 매우 우수하게 박리되었고 강철에 대한 에칭도 없었다.

실시예 15

화학약품 함량

시트르산(MW=210) 10g

황산나트륨 10g

과산화수소(50%) 30㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 11.1

이 용액조는, 용액조 내의 시트르산의 화학양론적 양인 4.2g의 니켈을 박리시켰다. 용액의 pH는 급격하게 상승하기 시작하였고 시험은 종결되었다. 강철, 알루미늄, 주조철 또는 티타늄 기판들에 대한 공격은 나타나지 않았다.

실시예 16

화학약품 함량

말레산 10g

과산화수소(50%) 22㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 4.5

상기 용액조에서, 우수한 성능 및 감소된 전기도가 관찰되었다.

실시예 17

화학약품 함량

황산(66^0 Baume) 3㎖

붕사(Borax) 12g

과산화수소(50%) 22㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 7.4

이 용액조는 우수하게 박리되었다. 강철 또는 알루미늄 기판들에 대한 공격은 관찰되지 않았다. 용액조의 높은 전도성이 확인되었다. 용액조는, 강철 또는 알루미늄 기판들에 대한 가시적인 공격없이 100amp./ft^2으로 박리되었다.

실시예 18

화학약품 함량

글리콜산(상품) 10㎖

황산나트륨 10g

과산화수소(50%) 22㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 2.9

이 용액조는 우수하게 박리되었다. 강철 또는 알루미늄계 금속들에 대한 공격은 관찰되지 않았다.

실시예 19

화학약품 함량

인산(85부피%) 15㎖

과산화수소(50%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 2.9

이 용액조는 우수하게 박리되었다. 강철 또는 알루미늄계 금속들에 대한 공격은 관찰되지 않았다.

실시예 20

화학약품 함량

붕산 5g

황산나트륨 10g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 4.4

이 배치(batch)의 개시pH는 5.32였다. pH가 5.84에 이르렀을 때, 용액조 내에 침전이 형성되기 시작하였다. 용액조의 니켈함량은 0.6g이었다. 니켈수산화물이 침전되었지만, 강철 또는 알루미늄에 대한 공격없이 박리는 계속되었다.

실시예 21

화학약품 함량

황산수소나트륨 10g

피로인산나트륨 10g

과산화수소(50%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 5.3

이 용액조는 무전해니켈을 우수하게 박리시켰다. 강철 또는 알루미늄이 도금된 기판들에 대한 공격은 관찰되지 않았다.

실시예 22

화학약품 함량

시트르산 15g

트리폴리인산나트륨 10g

과산화수소(50%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 6.2

이 용액조는, 전기도금된 니켈, 주조니켈 및 코바르합금으로부터 박리되는 우수한 결과들을 보여주었다.

실시예 23

화학약품 함량

아세트산(68%) 20㎖

질산나트륨 15g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 1.5

이 용액조는 거의 100% 효율로 무전해니켈증착물들을 박리시켰다. 강철기판들에 대한 가시적인 공격은 관찰되지 않았다. 전기적으로 적층된 광택있는 니켈은, 질산염의 함량 때문에 이 용액조에 천천히(니켈표면에 해리된 산소) 용해되었다.

실시예 24

화학약품 함량

시트르산 15g

질산암모늄 50g

과산화수소(50%) 25㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 6.1

이 용액조는 낮은 효율로 광택나는 전기도금니켈을 박리시켰다. 즉 전기도금니켈이 용해됨에 따라 일부 가스발생이 발생하였다. 그러나, 12%의 높은 함량의 인을 함유한 무전해니켈적층물들은 거의 100%로 박리되었다. 이 제재는, 산(acid)의 이용으로, 니켈수산화물의 침전이 종래기술의 질산염 전해박리제들의 결핍인 용액의 슬러지화를 야기하는 pH지점까지 상승하지 못하도록 하기 때문에, 종래기술보다 개선된 것이다. 또한, 질산염계 제재는, 하나의 박리용액으로 강철 또는 주조철 기판들에 대한 공격없이, 높은 함량의 인을 함유한 무전해니켈 및 광택나는 전기도금니켈을 박리할 수 있다. 알루미늄 기판들은 공격당했다.

실시예 25

화학약품 함량

질산(68부피%) 6㎖

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.7

이 용액조는 산소의 가스발생을 일으키면서 광택있는 전기도금니켈을 박리시켰다. 그것은 높은 전도성 때문에 무전해니켈을 매우 빠르게 박리시켰다. 이 용액조에서, 알루미늄기판들은 공격당했으나, 강철 또는 티타늄기판들은 공격당하지 않았다.

실시예 26

다음의 실시예는 1ℓ의 부피를 가진다. 이 용액은 0.3/0.04몰의 매우 낮은 과산화물/옥소산 농도를 보여준다.

화학약품 함량

황산(66^0 Baume) 2.3㎖

과산화수소(50%) 17㎖

총부피 1ℓ로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 7.5

그것의 전도성은 감소되었지만, 이 용액조는 강철 또는 알루미늄 시험패널들에 대한 가시적인 공격없이, 12% 함량의 인을 함유한 무전해니켈을 박리시켰다.

실시예 27

화학약품 함량

메탄술폰산 9㎖

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.75

이 용액조는 높은 전도성을 가졌다. 그것은, 기판에 대한 가시적인 공격없이, 강철, 주조철, 티타늄 및 주조니켈의 기판으로부터 무전해니켈을 박리시켰다. 알루미늄기판들은 느리게 공격받았다.

실시예 28

화학약품 함량

벤젠술폰산 14.8g

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.75

얻어진 결과들은 실시예 27에서 얻어진 것과 동일하였다.

다음의 실시예들은, 낮은 과산화물/옥소산의 비율들로 인한 기판에 대한 공격을 보여준다.

실시예 29

화학약품 함량

황산(66^0 Baume) 5.4㎖

과산화수소(50%) 20㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 3.75

1인치 폭의 무도금강철의 시험패널이 상기 용액내에 침지되었고, 시험패널에 전기적 접속이 이루어지기 전에 즉시 공격받았다. 이 패널은, 0.001인치의 무전해니켈로 도금된 다른 강철패널로 대체되었다. 이 패널은 실시예 1과 같이 전원의 양(+)의 리드에 접속되었고, 전압은 4볼트로 조정되었다. 무전해니켈은 높은 전류밀도 때문에 빠르게 용해되었다. 패널이 무전해니켈을 박리된 후, 그 부분은 박리용액조로부터 제거되어졌고, 그것의 표면에 잔류하는 박리용액에 의해 폭발적으로 박리되었다.

실시예 30

화학약품 함량

아세트산(68%) 20㎖

황산나트륨 10g

과산화수소(50%) 10㎖

총부피 140㎖로 채우기 위한 물

과산화물/산의 몰비 : 0.77

실시예 29와 동일한 무도금된 시험패널이 전기접촉없이 박리용액조 내에 침지되었다. 시험패널은 용액조에 의해 매우 천천히 공격받았다. 실시예 29와 같이, 패널은 도금된 패널로 대체되어 박리되었다. 패널이 제거되었을 때, 강철계금속은 공격받았으나 그것의 공격속도는 폭발적이지는 않았다. 상기 용액에 15㎖의 과산화수소(50%)의 첨가는 모든 에칭을 정지시키고 실시예 1에서 얻어진 것과 동일한 결과들을 도출하였다.

본 발명이 가장 실용적이고 바람직한 실시예들로 설명되어졌지만, 본 발명에서 개시된 실시예들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 역으로, 청구항들의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형들이 가능하다.

따라서, 본 발명의 변형들은, 청구항들에 한정된 바와 같은 본 발명의 신규한 측면들로부터 개시됨없이 이루어질 수 있다. 여기서 인용된 모든 특허들은, 이하에서 완전히 참조용으로 포함된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

철, 주조철, 강철합금, 스테인레스강철, 알루미늄, 도금니켈, 주조니켈, 철/니켈/코발트합금, 술팜산니켈 및 티타늄으로 구성된 그룹에서 선택된 기판으로부터 무전해니켈적층물들을 박리하는 방법에 있어서, 상기 방법은,

a) 무전해니켈적층물을 포함하는 기판을, 전해용액조 내의 옥소산들, 옥소산염들 및 그것들의 조합들로 구성된 그룹에서 선택된 화합물 및 과산화수소를 포함하는 혼합물에 침지하는 단계;

b) 전기분해에 의해, 기판으로부터 무전해니켈적층물들을 박리하는 단계를 포함하며,

하나의 이온가능한 수소 및 적어도 $2x10^{-1}$의 해리상수를 가지는 강한 옥소산들에 대하여는 적어도 3.75의 과산화수소/산의 몰비가 유지되고,

적어도 두 개의 이온가능한 수소들을 가진 강한 옥소산들에 대하여는 적어도 7.5의 과산화수소/산의 몰비가 유지되고,

$2x10^{-1}$보다 적은 해리상수를 가지는 약한 옥소산들에 대하여는 적어도 1.5의 과산화수소/산의 몰비가 유지되고,

상기 기판이 알루미늄이고 혼합물에서 강한 옥소산이 사용되는 경우에, 상기 강한 옥소산들은 황산, 술팜산, 그들의 염들 및 그것들의 조합들로 구성된 그룹에서 선택되고,

상기 기판이 도금니켈, 주조니켈, 철/니켈/코발트합금 및 술팜산니켈 기판들에서 선택되는 경우에는, 약한 옥소산들, 옥소산염들 및 그것들의 조합들이 상기 혼합물에 사용되어지는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 강한 옥소산들은 황산, 질산, 술팜산, 알킬설폰산, 아릴설폰산 및 황산의 모노알킬에스테르로 구성된 그룹에서 선택되는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 약한 옥소산들은 인산, 피로인산, 알킬인산, 글루코포스폰산, 옥살산, 포름산, 프로판산, 비스메탄올프로판산, 아세트산, 부탄산, 벤조산, 프탈산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 말론산, 말레산, 부티르산, 숙신산, 글리콜산, 글루타르산, 글루콘산, 아디프산, 붕소산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 균등물들, 니트릴로트리아세트산, 아미노아세트산 및 폴리비닐설폰산으로 구성된 그룹에서 선택되는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 과산화수소는 상기 혼합물 내에 1 및 99부피% 사이의 농도로 존재하는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 과산화수소는 8부피%의 농도로 존재하는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 옥소산들, 옥소산염들 및 그것들의 조합들로 구성된 그룹에서 선택된 화합물은 상기 혼합물 내에 0.01몰/ℓ와 포화 사이의 농도로 존재하는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 0 및 8 사이의 pH로 유지되는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 혼합물은 1.5 및 4.5 사이의 pH로 유지되는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 60 및 115°F 사이의 온도로 유지되는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 혼합물은 80 및 100°F 사이의 온도로 유지되는 무전해니켈적층물들의 박리방법.

청구항 11.

기판으로부터 무전해니켈적층물들을 전해박리하기 위한 혼합물에 있어서,

a) 옥소산들, 옥소산염들 및 그것들의 조합들에서 선택된 화합물 및

b) 과산화수소를 포함하며,

상기에서 하나의 이온가능한 수소 및 적어도 $2x10^{-1}$의 해리상수를 가지는 강한 옥소산들에 대하여는 적어도 3.75의 과산화수소/산의 몰비가 유지되고,

적어도 두 개의 이온가능한 수소들을 가지는 강한 옥소산들에 대하여는 적어도 7.5의 과산화수소/산의 몰비가 유지되고,

$2x10^{-1}$보다 적은 해리상수를 가지는 약한 옥소산들에 대하여는 적어도 1.5의 과산화수소/산의 몰비가 유지되는 혼합물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 강한 옥소산들은 황산, 질산, 술팜산, 알킬설폰산, 아릴설폰산 및 황산의 모노알킬에스테르들로 구성된 그룹에서 선택되는 혼합물.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 약한 옥소산들은 인산, 피로인산, 알킬인산, 글루코포스폰산, 옥살산, 포름산, 프로판산, 비스메탄올프로판산, 아세트산, 부탄산, 벤조산, 프탈산, 시트르산, 타르타르산, 말산, 말론산, 말레산, 부티르산, 숙신산, 글리콜산, 글루타르산, 글루콘산, 아디프산, 붕소산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 균등물들, 니트릴로트리아세트산, 아미노아세트산 및 폴리비닐설폰산으로 구성된 그룹에서 선택되는 혼합물.

청구항 14.

제11항에 있어서, 상기 과산화수소는 상기 혼합물 내에 1 및 99부피% 사이의 농도로 존재하는 혼합물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 과산화수소는 8부피%의 농도로 존재하는 혼합물.

청구항 16.

제11항에 있어서, 옥소산들, 옥소산염들 및 그것들의 조합들로 구성된 그룹에서 선택된 화합물은 상기 혼합물 내에 0.01 몰/ℓ와 포화 사이의 농도로 존재하는 혼합물.

청구항 17.

제11항에 있어서, 상기 혼합물은 0 및 8 사이의 pH를 가지는 혼합물.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 혼합물은 1.5 및 4.5 사이의 pH를 가지는 혼합물.

청구항 19.

삭제

청구항 20.

제11항에 있어서, 상기 혼합물은 킬레이트화합물, 크롬산염 또는 시아나이드를 포함하지 않는 혼합물.

청구항 21.

삭제