

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C25D 3/12

(45) 공고일자 1995년03월 10일  
(11) 공고번호 95-002055

(21) 출원번호	특1987-0006026	(65) 공개번호	특1988-0005290
(22) 출원일자	1987년06월 15일	(43) 공개일자	1988년06월28일
(30) 우선권주장	923,270 1986년10월27일 미국(US)		
(71) 출원인	버링톤 인더스트리즈 인코오포레이티드 존 잉글라 미합중국, 노오스 캐롤라이나 27420 ,그리인스보로, 웨스트 프렌들리 애비뉴 3330		
(72) 발명자	로저 엘.갬블린 미합중국, 오하이오 45419, 데이튼, 쉬로이어로우드 1506 존 에이. 리히텐베르거 미합중국, 오하이오 45440, 비버크릭, 실버데일 테라스 415 낸시 이.마이어즈 미합중국, 오하이오 45429, 캐터링, 비버리지 드라이브 1641 데비드 제이.서그 미합중국, 오하이오 45419, 캐터링, 이스트 드라이브 559		
(74) 대리인	유영대, 나영환		

**심사관 : 서병령 (특자공보 제3893호)**

(54) 전착(electrodeposition)에 의해 기판상에 니켈인 합금막을 형성하는 방법, 이 방법에 의해 형성된 니켈인 합금막 및 니켈인 합금박 오리피스 플레이트

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

전착(electrodeposition)에 의해 기판상에 니켈인 합금막을 형성하는 방법, 이 방법에 의해 형성된 니켈인 합금막 및 니켈인 합금박 오리피스 플레이트

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예에 이용되는 예시적인 양극의 단면부의 일부를 개략적으로 나타내는 사시도.

제2도는 다른 양극의 일부를 개략적으로 나타내는 사시도.

제3도는 제1도의 양극을 사용하여 유체분사 오리피스 플레이트의 도금을 시행하는 예시적인 전해도금욕을 개략적으로 나타내는 사시도.

제4도는 양극의 또다른 예를 나타내는 개략적인 확대측면도.

제5도의 제6도는 각각 양극에 대한 추가의 실시예를 나타내는 측면도와 단면도.

제7도는 제5도와 제6도의 양극 제작 방법을 개략적으로 나타내는 도면.

제8도는 양호한 연성을 나타내도록 굽어진 구조로 배치된 본 발명에 따라 제조되는 자체지지성 니켈인 합금박 오리피스 플레이트를 나타내는 상면사시도.

제9도는 오리피스 플레이트의 연성을 나타내는 아코디온식으로 접혀진 제8도의 오리피스 플레이트의 일부의 상면사시도.

제10도는 오리피스 플레이트 연성을 나타내도록 나선형으로 꼬여진 제8도의 오리피스 플레이트의 단면을 나타내는 상면사시도.

제11도는 박(foil)의 연성을 정량적으로 결정하기 위해 전착층의 연성에 대한 ASTM 마이크로미터 굽



본 발명의 제1실시예에 따라, 양극은 소정의 간격을 갖는 복수의 양극재료 스트립을 구비하며, 양극 면은 개개의 음극면과 인접하여 제공된다. 예컨대, 양극은 125개의 각각 0.01 인치의 직경과 3.23 인치의 길이를 갖는 백금선재의 보강절편으로 구성되는데, 백금과 로듐 스트립(즉, 선재)은 이리듐, 금, 팔라듐, 레늄 및 루테튬 같은 종래의 재료에 비해서 시간이 지나도 훨씬 효과적이다. 백금을 입힌 티타늄은 아인산의 산화를 방지하나, 적절하게 배열하지 않으면 부서지거나 시간이 지나면 무용해진다.

양극은, 백금선재의 단부를 티타늄 모선(bus)에 접속(또는 용접)하고, 티타늄 모선의 양단부 사이에서 그 둘레로 나선형으로 선재를 감고, 플라스틱, 유리 또는 세라믹 같은 절연재료로 용접부를 덮는 것에 의해 부서지지 않도록 티타늄과 백금으로 구성된다. 이 절연재료는 전해욕의 파손 혹은 오염이 없이 전해욕의 상태를 유지해야 하고, 절연커버는 용접부 상에서 수축성이 있는 플라스틱 튜브로 되어 있다. 사용시, 노출된 티타늄은 보호 커버를 신속하게 형성하며 백금선재는 효과적으로 양극으로서 작용한다. 양극 면적이 아주 작으나 모선은 상당한 전류를 운반하므로, 양극의 전류 밀도는 최소한 제곱피어트당 200 암페어이다(500암페어 이상이 바람직하다).

본 발명의 다른 측면에 따라, 쪼개지지 않은 백금과 티타늄으로 구성된 양극이 얇은 와이어나 티타늄 모선으로 형성되어 이 모선에 백금 튜브가 수축 고정된다. 상기 백금 튜브는 팽창하도록 가열해야 하고 모선 위에 배치된 후 냉각되고 수축되어 상기 튜브가 모선과 기계적으로 결합을 형성한다. 종래의 니켈인 전기도금 제품의 제조에 있어서, 전해욕의 구성물의 일부를 제공하도록 황산염(sulfate)의 형태로 니켈을 첨가하는 소위 "브레너 전해욕(Brenner bath)"을 사용하는 것이 통상적이었다. 그런, "황산염"전해욕은 비교적으로 음극효율과 전도율이 낮으며(따라서, 도금을 하는데 고전압을 필요로 하며), 황산염이 기대하는 바보다 덜 용해되기 때문에 전해욕에는 불필요한 침전물이 형성된다. 또한 브레너 전해욕은 필요한 것보다 높은 인장응력을 가지며, 고유광택이 작고 입자가 작은 니켈인도금 제품을 생산한다.

상술한 모든 결합은 정확한 전해욕 구성물을 제공하고 구성물간의 소정의 평형을 유지하도록 적절하게 작동시킴으로써 해결될 수 있다. 본 발명에 따라 "모두 염화물(chloride)"인 전해욕이 제공되는데, 이 전해욕에는 황산염이 거의 없다. 여분의 황산염은 상술한 유해특성을 초래하지 않을 아주 소량만큼 존재한다.

바람직한 전해욕은 0.7-1.3몰/ℓ의  $Ni^{+}$ , 1-2몰/ℓ  $Cl^{-}$  및 1-3몰/ℓ의  $HPO_3^{+2}$ 을 포함하고 있으며, 더불어 2-6몰/ℓ의  $PO_4^{-3}$ 을 포함한다. 니켈의 오염물로 혹은 상술한 양정도로 약간의 코발트도 존재한다. 대체로 전해욕은 코발트보다 니켈의 양이 훨씬 많아야 한다. 특히 대부분의 전해욕은  $NiCl_2$ ,  $H_2O$ 와,  $H_2PO_3$  또는  $Ni(H_2PO_3)_2$ 와 HCl로부터 준비된다.

바람직한 전해욕은 음극효율과 상기 브레너 "황산염"전해욕에 대한 전도율을 증가시키며, 구성물들이 더욱 많이 용해되므로 전해욕에는 불필요한 침전물이 생기지 않는다. 더구나, 양호한 전해욕으로부터 제조된 니켈인 도금제품은 "황산염"전해욕에 비해서 고유광택이 크고, 인장응력과 입자가 작다. 소정의 결과를 달성하도록 특별히 사용되는 전해욕은 약 1.25몰/ℓ의  $H_3PO_3$ , 3몰/ℓ의  $H_3PO_4$ , 9몰/ℓ의  $NiCl_2$ 와 0.25몰/ℓ의  $NiCO_3$ 를 구비한다.

니켈 및/또는 코발트와 인의 합금과 같은 천이 금속(transition metals)과 인의 종래의 전착 합금은 양호한 용착속도(시간당 0.001인치-0.005인치)를 가지며, 또한 다른 장점을 갖고 있는데, 전형적인 전착 기술에 의하면 한정된 연성(즉, 약 1%의 연신율)을 갖는 합금이 제조된다. 상기 한정된 연성에 의하면, 코팅후의 형성공정을 제거할 수 있고 전해도금 산업에서의 표준조업 조건을 이용하는 용착속도를 제한한다.

본 발명은 또다른 면에서 볼 때, 천이금속과 인의 합금을 전착하는 장점이 동시에 유지되면서 우수한 연성 특성을 충분히 갖는 합금을 제공하므로 사용이 제한되고 있는 여러 제품이 이 합금이 사용될 수 있다. 사용상의 실례로는 자기기록테이프 섬유 인쇄 스크린 및 오리피스플레이트의 제조(미합중국 특허 제4,528,070호의 내용에 따라)를 들 수 있다. 상기 예들은 단지 본 발명에 따라 합금이 기판위에 코팅이나 지지되지 않는 박으로서 형성되는 여러 사용예중의 단지 몇개의 예에 불과하다.

본 발명의 다른 니켈인 합금은 질적으로 측정되거나 양적으로 측정되든지 매우 향상된 연성 특성을 갖고 있다. 예컨대, 질적으로 입증된 우수한 연성특성을 나타내는 것으로서 지지되지 않는 비정질 니켈-인 합금 막(foil)이 1밀(mil)보다 두껍게 제조되고(스플래트 냉각(splat cooling)으로 제조될 수 있는것보다 큰), 균열없이 나선형으로 꼬이거나 신축성 있게 접하도록 꼬이는 복합기하학적 형태를 형성하도록 연성 특성을 갖는다. 또한, 본 발명의 합금은 일정 두께로 도금될때 외부로 완전하게 반사되며(비틀림 없는 완전한 반사), 또한 표면의 평활도를 손상시키지 않고, 코팅을 실시할 수 있도록 하부면의 구조와 일체성이 유지된다. 이 합금은 종래의 전착 속도로 용착될 수 있는데, 최소한 시간당 0.001인치여야하며, 시간당 0.020인치 이상의 속도에서도 실시된다.

정량적으로 측정할때, 본 발명의 합금막의 구조가 박이면, 그 연성은 전착제품의 연성에 대한 마이크로미터 급합시험(ASTM 표시 B490-68)의 ASTM 표준시험을 실시한 25마이크론 박에 대해 최고한 5%(약 10%보다 클수도 있다)정도이다.

본 발명에 따른 바람직한 연성합금은, 전형적으로 약 0.5-1.0몰/ℓ의 염화니켈, 1.5-3.0몰/ℓ의 아인산, 0.1-0.6몰/ℓ의 인산과 0.6몰/ℓ 이하의 염산으로 이루어지는 전해욕에서 제조되며, 이 전해욕은 최소한 1.25M의  $Cl^{-}$ 를 포함하고 있어야 하며, 욕중의  $Cl^{-}$ 는  $Ni^{+2}$ 의 양의 최소한 2배가 되어야 한다. 한편, 소정의 최종제품을 제조하기 위한 정확한 메카니즘에 대해서는 충분히 알려지고 있지 못하나, 연성이 강화되는 것은 욕중의 염소이온이 니켈이온에 비해 많은 것과 연산의 존재에 의해 전착층(electrodeposit)중에 같이 침착되는 수소의 양이 감소하는 것에 기인하는 것으로 보인다. 그러나, 이 합금이 질산의 부식에 견디기 위해서는 욕중의 염화물의 상한값은 약 2.0몰/ℓ 이어야

한다.

본 발명에 따라서, 양극(anode) 전류 밀도가 충분히 높은 수준으로 유지되면, 도금욕중의 아인산의 산화하여 인산으로 되는 것이 조절되기도 금속내의 인산함유량이 증가하지 않으므로,  $H_3PO_4$ 의 농도증가가 초래하는 유해 효과가 방지될 수 있다. 또한 유리산 농도를 산적정량으로 9-14의 범위가 되도록 조절할 수 있다. 도금욕의 수명은 아인산과 니켈 및/또는 코발트의 공급원이 첨가되는 한 무한하다. 니켈 및 코발트의 공급원은 당초  $NiCl_2$  및/또는  $CoCl_2$ 가 바람직하고, 도전율을 증대시키기 위해, 이것에 소량의  $NiCO_3$  및/또는  $CoCO_3$ 를 첨가하는 것이 바람직하다. 도금중에 보충하는 공급원은, 욕내에 염화물이 생성되는 것을 방지하고  $CO_2$ 를 발생시키기 위해  $NiCO_3$  및 /또는  $CoCO_3$ 로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따르면, 양극전류 밀도가 최저 약 제곱 피어트당 200암페어를 유지하는 것이 바람직하며, 특히 니켈 인도금에 적합한 양극전류 밀도는 최저 약 제곱피어트당 500암페어이다. 바람직한 고레벨의 양극전류 밀도를 달성하기 위해서는 여러 가지 양극형상을 사용하여 양극의 유효면적을 작게하는 것이 좋다.

하나의 바람직한 특정 형상의 양극이 제1도에 도면번호(10)으로 개략적으로 도시되어 있다. 양극(10)은 양극재료가 된 복수의 스트립(12)(예컨대, 선재 또는 단면, 장방향의 가는 조각)을 간격을 넓혀서 본질적으로 평행하게 배열하여 구성한다. 제1도에도시되어 있는 바와 같이 상기 스트립(12)는 넓게 이격된 한쌍의 티타늄 봉(14)의 사이에 일단부를 긴형상으로 유지하며, 한쌍의 스트립(12)의 사이에 각각 배치한 스크루우나사(16)등의 파스너에 의해 스트립을 티타늄봉의 사이에 체결 고정하는 것이 소망스럽다. 최적 작동조건을 달성하게 위해서 스트립(12)을 형성하는 양극재료는 백금과 로듐으로 구성된 군에서 선택되는데, 이리듐, 금, 팔라듐, 레늄, 루테튬 등의 종래의 양극 재료는 별로 바람직하지 못하다.

양극스트립(12)의 길이, 단면적, 개수, 간격과 같은 변수들은 양극 전류 밀도가 최소한 제곱피어트당 200암페어(소망스럽기는 약 500암페어)를 유지한다라는 일반 조건을 만족시에는 다양하게 변화될 수 있다. 일례로서 양극(10)을 각각 직경 0.010인치, 길이 3.23인치의 백금선으로 구성하는 125개의 스트립(12)으로 구성할 수 있다.

다른 양극 구성예가 제2도에서 10으로 도시되어 있는데, (10)은 한쌍의 티타늄 모선(114)와 관련하여 장착된 티타늄제 스크루우(116)사이에 1개의 백금이나 로듐 선(112)를 전후로 지그재그로 설치하여 넓은 간격을 가지는 부분을 형성하여 이루어진다.

양극의 형상은 도금될 시료편의 형상에 따라서 변화한다. 이는 균일한 도금을 하기 위하여 양극이 도금될 부품에 대해서 동일한 거리에 있도록 하기 위함이다.

본 발명에 따른 전형적인 도금욕을 제3도에 도시하고 있고, 전체로서의 욕이 도면부호(20)으로 개략적으로 도시되어 있으며, 상기 전해 도금욕(20)은 종래의 구성과 재료의 용기(22)를 포함하는데, 용기안에는 도금액(24)이 들어 있다. 당초의 도금액은  $NiCl_2$  및 또는  $CoCl_2$ , 소량의  $NiCO_3$ , 비교적 다량의 아인산 및 비교적 소량의 인산을 포함한다. 물론 도금될 부품이나 다른 조건에 의해 도금욕의 구성물은 달라질 수도 있다. 도금될 부품의 전기저항 또는 내부식성에 영향을 주는 도금욕 첨가제는 붕산(boric acid), 초산, 알콕실화(alkoxylated)직쇄상 알콜족의 계면활성제(surfactants), 숙신산 등의 것들이 있다. 전형적인 초기 도금욕의 대표적인 구성성분은 1.25몰/ℓ의  $H_3PO_3$ , 0.30몰/ℓ의  $H_3PO_4$ , 0.25몰/ℓ의  $NiCO_3$ 와 0.75몰/ℓ의  $NiCl_2$ 가  $CoCl_2$ 로 되어 있다. 최종 합금에 코발트를 포함시키지 않은 경우(즉, 니켈만만으로 하는 경우),  $NiCl_2$ 가 약 0.90몰/ℓ의 정도의 많은 양인 것이 바람직하다. 당초에도 금속을 구성할 때, 액상의 염화니켈, 아인산 및 인산을 첨가하고 탄산니켈을 첨가하여 산정적량을 조절한다. 상술한 바와 같이 도금진행에 따라 니켈이온의 형성은 단속적으로  $NiCO_3$ 의 첨가에 의해 이루어지는 것이 바람직하다.

환연하면, 종래 기술의 "황산염"욕의 제문제를 방지하기 위해서 본 발명의 도금욕은 0.7-1.3몰/ℓ의  $Ni^{+2}$ , 1-2몰/ℓ의  $Cl^{-}$ , 및 1-3몰/ℓ의  $HPO_3^{+2}$ 로 이루어진다. 또한 0.2-0.6몰/ℓ의  $PO_4^{-3}$ 을 구비하고, 소량의 코발트를 포함하고 있으며, 전형적인 도금욕은  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 와  $H_2PO_3$  혹은  $Ni(H_2PO_3)_2$ 와 HCl로 구성된다.

통상적으로 폴리프로필렌 필터매체의 사이징(sizing)제로서 사용되는 계면활성제인 라우릴 황산나트륨이 도금욕에 잔재하다면 도금연성에 나쁜 영향을 미치게 되므로 라우릴 황산나트륨의 잔재를 없애려면 카본필터를 사용하여 도금욕을 여과하여 제거하여야 한다.

게다가 도금욕(20)은 침지된 여러개의 양극(10)을 구비하고 있으며, 제3도에서 개략적으로 도시한 바와 같이 상기 양극(10)은 도금 용기(22)에 대하여 스트립(12)의 길이 전부가 도금욕내의 침지되도록 설치되고, 티타늄 모선(14)들이 욕의 액위에 존재하도록 배치한다. 제3도에 도시되어 있는 도금욕(20)에 있어서, 욕의 시제품은 일측면(27)이 제3도에 도시되어 있고 플레이트(26)의 다른 부분보다 상당히 넓은 면적을 가지는 한쌍의 주측면들을 가지는 유체분사 오리피스 플레이트(26)의 형태이다. 이 플레이트(26)는 일단부에서 도금욕 내부로 침지되도록 클램프(30)로서 조여져있다. 그리고 양극(10)이 플레이트(26)의 양측면에 배치되므로써 개개의 양극(10)이 측면(예컨대, 측면(27))에 인접하여 평행하게 이격배치된다. 측면(27)과 인접한 양극(10)과 다른측면(27)간에 간격은 8.5인치이며, 이 간격은 음극제품(26) 및 다른 조건에 따라 변화 한다.

이 도금욕(20)은, 양극(10)과 음극제품(26)에 전기적으로 접속된 전력원으로서의 전지(32)를 구비한다.

도금욕(20)을 이용할때, 상기 음극전류 밀도는 음극제품의 형태 및 그외의 변수들에 의해서 다양하

게 변화되며, 음극 전류 밀도는 통상 음극면적에 상관없이 제곱피트당 약 50암페어여야 한다. 표 1에는 음극면적의 변화와 다른 매개변수의 변화와 실시 방법의 예를 나타내고 있다.

[표 1]

음극면적 (ft <sup>2</sup> )	암페어/양극	양극와이어직경 (인치)	양극전류밀도 (A/ft <sup>2</sup> )	전압 (v)
0.5	25	0.01	280	
1	50	0.01	570	5.6~5.9
1.76	88	0.008	1250	
1.76	88	0.01	1000	7.9~8.0

제4도에서 티타늄 모선(bus)(214)는 전원(232)에 연결되어 있으며 백금 또는 로듐 전극을 지지한다. 예컨대, 공간 부분(단부) (40,41)을 갖는 백금선(212)는 이들 공간 부분에서 상기 모선(214)에 접속되어 있다. 접속은 용접부(46,47)에서 용접하는 것이 바람직하다. 대개, 티타늄과 백금간의 용접부에서 티타늄을 통해서 소량의 누설전류가 흐르며, 그 결과 용접부에서 티타늄의 부식을 초래함으로써 접속부를 약화시키고 백금 양극이 티타늄 모선으로부터 분단되는 문제가 발생한다. 이와 같은 것은 모선과 양극의 용접부(46,47)위에 절연피복을 형성하여 방지할 수 있다. 절연재로는 비닐상 PVC, 폴리테트라플루오로 에틸렌 또는 폴리에틸렌과 같은 플라스틱 재료; 유리; 세라믹이 있다. 이 재료는 매우 부식이 심한 도금욕 환경에서 적절한 전기저항과 화학적으로 불활성인 재료이면 되며, 도금욕을 오염시키지 않아야 한다. 제4도에 도시된 실시예에서 절연 피복에는 용접부(46,47)에 대해 수축여유를 갖는 한쌍의 플라스틱튜브(44,45)가 구비되는데, 비닐튜브와 같은 플라스틱 튜브가 팽창하도록 가열되고 용접부를 에워싸는 모선 부분위로 미끌어져 백금선에 결합된다. 이 튜브(45)는 모선(214)의 단부를 에워싸는 단부캡(49)를 갖고 있다.

제4도의 구조는 양극면적이 최소(단지 백금선의 노출부; 즉, 플라스틱튜브(44,45)의 외부임)를 유지하고 이때 전극에는 많은 전류를 공급하므로 아주 바람직하다. 티타늄 모선(214)는 과잉가열 없이 대규모 전류를 운송하며, 백금 전극(212)이 필요한 작은 양극 면적을 제공함으로써 양극 전류밀도는 적어도 제곱피트당 200암페어이며 500암페어보다 큰 것이 바람직하다. 사용시 도금욕 내부의 티타늄 모선 부분(51)은 도금욕에 노출되어 전압이 인가될 때 급속히 산화되어, 티타늄이 아닌 백금의 표면을 통하여 전류가 흐르도록 저항성 코팅을 제공한다.

제4도의 양극의 구조에 있어서, 티타늄 금속은 불화수소산과 같은 불화물을 함유한 산으로 세정된다. 용접부(46)에서 일단부(40)를 모선에 용접한 후에, 전극(212)선재가 모선(214)둘레에 나선형으로 감기며, 타단부(41)는 용접부(47)에서 모선(214)에 용접된다. 그 후 수축여유를 가진 튜브(44,45)가 용접부(46,47)에 씌워지며, 튜브(44,45)는 용접부에서 티타늄 모선을 보호할뿐 아니라 튜브가 에워싸고 있는 다른 부분도 보호한다.

제5도와 제6도는 양극 구조에 대한 다른 실시예를 나타내고, 제7도는 제5도와 제6도의 양극의 구성 방법을 개략적으로 나타낸다. 제5도와 제6도에서 양극은 백금이나 로듐 튜브(312)를 가지며 튜브(312)를 보호하도록 설치된 가는 선이나 봉으로된 티타늄 모선(314)로 이루어진다. 이 모선(314)에 튜브(312)를 접속하는 것은, 팽창하도록 튜브(312)를 가열하고, (튜브(312)는 모선(314)의 외부 직경보다 약간 크거나 같은 내부 직경을 갖는다), 이어서 모선(314)를 튜브(312)에 삽입하고(튜브(312)를 모선(314)쪽으로 이동), 이 튜브(312)가 수축하여 모선(314)에 결합되도록 상기 시스템을 냉각시켜서 기계적 결합을 형성함으로써 이루어진다. 모선(314)는 전원(332)에 까지 접속되어 있다. 공업용의 도금욕을 사용함에 있어서 많은 전극들(312,314)에 제공되어야 한다. 균일한 전기도금을 실시하도록 전극들은 도금욕 내부에 규칙적으로 배열되며, 양극의 크기와 숫자는 양극 전류 밀도가 제곱피트당 최소 200암페어여야 하며 최소 500암페어가 되도록 정해지는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 공업적인 도금의 대표적인 실시예는 하기와 같다.

## [실시예 1]

1.25몰/ℓ의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.30몰/ℓ의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.90몰/ℓ의 NiCl<sub>2</sub> 및 0.25몰/ℓ의 NiCO<sub>3</sub>로 이루어진 제1도금욕이 제공되는데, 제1도와 제2도에 도시된 바와 같이 백금 스트(부분)(12)을 갖는 두개의 양극(10)이 제공되며, 도금될 음극부품(26)은 1.8m 길이를 갖는 플레이트이다. 많은 플레이트(26)들이 연속적으로 도금되며, NiCO<sub>3</sub>와 아인산은 전해욕에 니켈 및 인성분을 보충하기 위하여 사이를 두고 첨가된다. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 농도는 시간에 따라 측정되는데, 각각 0.31, 0.31, 0.28 및 0.30몰/ℓ을 나타낸다. 형성된 니켈-인 코팅은 비정질(amorphous)이며, 인은 농도가 크다(약 20<sup>+</sup>원자%), 이 양극 전류 밀도는, 양극의 전류가 88암페어일 때, 제곱피트당 1,000암페어이다.

## [실시예 2]

NiCl<sub>2</sub> 이외에 CoCl<sub>2</sub>를 포함하는 도금욕에는, 혼합된 CoCl<sub>2</sub>와 NiCl<sub>2</sub>가 0.75몰/ℓ 형성되며, 다른 구성물을 실시예 1에서 설명한 것과 동일하다. 양극전류 밀도는 제곱피트당 250-500암페어의 범위를 유지하며, 양극전류 밀도는 Co<sup>+2</sup>에서 Co<sup>+3</sup>으로의 산화가 발생하지 않도록 제곱피트당 500암페어 이상으로 크게 증가하지는 않는다. 따라서 양호한 품질을 갖는 니켈코발트인 코팅이 형성된다.

## [실시예 3]

도금욕은 0.75몰/ℓ의 NiCl<sub>2</sub>, 0.25몰/ℓ의 CoCO<sub>3</sub>, 1.2몰/ℓ의 아인산 및 0.2몰/ℓ의 인산으로 형성된다. 상기 도금욕은 약 80°C를 유지해야 하고 상기 음극부품은 알칼리성 세정액 속에 침지세정시킨

탄소강제칼인데 계속 문질러서 알칼리세정액 속에 재침지시킨다. 그후 10% 황산용액속에 침지되며, 이어서 칼은 도금욕에 침지시킨다. 칼 모서리의 개개의 측면에 형성된 도금은 대략 1/1000인치 두께 이고 니켈 코발트인 비정질 합금이 절삭면에 형성된다. 이 칼은 의도된 목적을 유용하게 사용되며 니켈코발트인 합금코팅에 의하여 부식에 상당한 저항성을 갖고 있다.

#### [실시예 4]

알루미늄 기판은 모든 유기물질과 오염된 것을 완전히 세정 시킨다. 알루미늄 표면을 세정할 때에는 강산이나 알칼리를 사용하지 않으며 트리클로로에틸렌 및 연성 알칼리 세정액을 사용하여 약산용액으로 세정한다. 이 알루미늄 기판을 85% 아인산을 3부피% 포함하는 수용액속에 실온에서 침지하는데, 10v로 설정된 전원의 양단자에 부착되어 있다. 전류의 양을 점차로 차단시킨후, 알루미늄 기판을 제거하여 인산 코팅이 시행된 것을 발견하였다. 이어서 이 알루미늄 기판을 탈이온수로 세류한다음 0.75몰/ℓ의 염화니켈, 0.25몰/ℓ의 탄산니켈과, 1.2몰/ℓ의 인산 및 0.2몰/ℓ의 인산으로 구성된 니켈인 도금욕내에 음극으로서 배치하였다. 이 욕은 약 78℃의 온도로 유지되며, 상기 알루미늄 부품은 비정질 니켈인 코팅으로 평활하고 규칙적으로 피복된다. 또한, 이 코팅은 긴밀하게 부착되므로 코팅후에 180℃굴곡시켜도 비정질 코팅에 아주 작은 균열만이 발생하였다. 이 부품은 통상적으로 알루미늄이 이용되는 용도(전기도체나 구조부재등)에 적합하고, 니켈인의 내식성 내마모성 코팅을 구비하였다.

#### [실시예 5]

도금 전해욕이 0.75몰/ℓ의  $NiCl_{2.6}H_2O$ , 0.26몰/ℓ  $NiCO_3$ , 및 1.25몰/ℓ의  $H_2PO_3$  로 구성되는데, 도전성 기판을 욕내에 침지시키고 약 80℃의 온도를 유지하고 음극에서의 전류밀도가 약  $150mA/cm^2$ 이다. 전해욕에서 제거되면 기판은 그위에 비정질 니켈-인 합금이 형성되었다. 이 비정질 합금욕에서 1마이크로인치의 금의 스트라이크(strike)를 형성하였다. 이렇게 얻어진 전기 접촉면의 접촉저항은 기판에 50마이크로인치 또는 그 이상의 금의 코팅을 실시한 경우와 실질적으로 동일하게 낮았고, 이 접촉저항은 장시간에 걸쳐 안정하였고, 부식성 환경( $SO_2$  시험 및 혼합 가스 시험을 실시한 경우)에 있어서도 안정하였다. 이러한 전기접촉면은 종래의 방법에 의한 것보다 훨씬 비용이 저렴하고 우수한 용접특성을 갖는다.

#### [실시예 6]

기판이 도금에 앞서 조리기(cookware)의 형태로 구성되고, 소량(1-5%)의 불화 중합체(fluorinated polymer)(폴리테트라플루오로에틸렌)를 제공하며 코팅이 약 1밀(mil)의 두께를 갖도록 실시되는 것 이외에는 실시예 4와 동일하다. 이렇게 얻어진 코팅은 아주 경질인 화학적으로 안정된 표면을 갖는데, 이 표면의 윤활성은 비교적 큰 것으로, 연마제로 표면을 자극하여도 유지되었다. 침출시험을 하여도 일반적인 상황에서는 금속코팅의 용출이 없다는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 제조된 제품은 조리기구나 기타의 주방기구로 사용하기에 적합하며, 동일한 기술이 주철, 철, 스테인레스강 및 알루미늄기판 대신에 구리기판을 코팅하는데 적용될 수 있다. 이들은 조리기구로 사용될 수 있다.

본 발명에 따라 실시될 수 있는 다른 특수한 방법들은, 보석류 및 기타 개인장신구에 대한 것인데, 니켈 및/또는 코발트 인코팅은 염분등의 통상의 땀에 포함되는 물질을 함유한 거의 모든 부식성 물질에 대한 내성을 나타내며 방출된 니켈 혹은 코발트 이온의 양은 감지할 수 없을 정도이다. 이러한 제품이라면, 인간의 피부에 밀착하여 착용할 수 있다(인구의 약 10%가 알레르기반응을 일으키는 니켈과 대비됨), 이러한 전기도금은 기재 금속 혹은 구리로 코팅된 기재금속을 코팅하는데 사용되고, 최종제품을 광택성을 갖는 크롬이나 금을 전기도금층위에 코팅할 수 있다. 기계요소 또는 성분간의 상대적 이동이 있는 마모면, 예컨대 실린더벽과 피스톤링의 사이, 직기의 헤들봉(heddle bar)과 그 표면을 통과하는 직물성분, 펌프부품, 스톱스베어링, 고속기계용 샤프트 등에 사용된다. 니켈-인 코팅이 약 455-500의 크누프 값(knoop Value)을 갖고 코발트인 코팅은 750의 초기 크누프 값을 갖는 도금된 대로의 상태로 제품이 제조될 수 있으며; 도금된 부품을 약 1시간 동안 400℃에서 열처리하면, 니켈의 코팅의 경도는 약 800으로 증가하고, 한편 코발트인 코팅의 경도는 약 1275로 상승하게 된다. 표면들은 고도의 윤활성을 나타내며 마모면으로 사용된 경질크롬이나 그외의 통상의 코팅과 비교할때 우수한 내마모성을 가진다.

플라스틱 기판은 염화아연, 크롬산 등으로 그 표면을 처리한 후, 염화팔라듐 등으로 그 표면을 예민화하는 것에 의해 코팅될 수 있다. 기판의 표면은 이어서 무전해 니켈, 무전해구리등으로 도전층으로 형성한다. 이와 같이 처리된 기판을 도금욕에 침지시켜 음극으로 작용시킨다.

기타의 용도로서, 선박용부품(및 부식성의 해수환경에 노출되는 기타 부품)이 있는데, 전해도금욕에 침지하기 전에 금속기판을 미리 선박용 부품의 형태로 형성한다. 전자석, 자기침착테이프, 고속주사부재, 컴퓨터 메모리저장 디스크 및 기타의 자기적 또는 자화가능한 재료로 이루어지는 부품등이 있다. 스크루우나사, 밸브, 펌프임펠라, 저장탱크 등도 있다.

컴퓨터 메모리저장 디스크에 관한 일 실시예에 있어서, 알루미늄 기판은 제4실시예에 기술되어 있듯이 처리되며, 제1층에 니켈인으로 도금되며, 비정질침착층중에 코발트를 일부 포함하는 제2층은 제1층 위에 형성되고, 제2층은 자기 메모리로 작용하고, 제1층은 알루미늄 기판으로 부터 제2층을 전기 절연시킨다.

열화된 전해도금욕의 재생도 본 발명의 원리를 사용함으로써 가능하며, 유리산의 농도가 높은 것이 전해도금욕의 오염을 초래하는 원인이므로 염기성 물질을 가해서도금욕을 적당한 유리산 농도(산 적정량으로 약 9-14에 상당)로 회복시켜 욕을 재생시킬 수 있다. 이것은 탄산니켈 또는 수산화니켈 형태의 염기물질을 도금욕에 첨가하여 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 전해도금욕은 「황산염」 욕에 비해 높은 음극효율과 고전도율을 갖고 불필요한 침전물이 적다. 또한 본 발명에 따른 도금품은 "황산염" 전해도금욕과 비교해 볼때 낮은 인장강도와 높은

고유광택도 및 적은 입자성을 갖는다. 본 발명에 따른 니켈인 도금품은 통상적으로 인의 함유량이 20%보다 큰(24%정도) 함유량을 갖는다. 또한, 이들 도금층의 나이트시프트(knight shift), 밀도와 불균일등의 특성은 무전해 니켈인보다 종래의 전해도금한 니켈인의 특성에 가깝다.

연성을 개선시키려는 경우, 본 발명에 따른 대표적인 전해도금욕은, 약 0.5-1.0몰/ℓ의 니켈(예컨대, 염화니켈로부터 취해진 금속으로), 1.5-3.0몰/ℓ의 아인산, 0.1-0.6몰/ℓ의 인산과 0.6몰/ℓ 이하의 염산(예컨대 HCL은 0.1M 이상 존재하는 것이 바람직하다)으로 구성한다. 전해욕의 전형적인 작동 조건은, 대략 20-80mA/cm<sup>2</sup>의 음극전류 밀도와 55-95℃의 작동 온도를 유지해야 하고, 연속적으로 여과하고 교반해야 한다. 이와 같은 특징의 전해욕은 산적정량은 대략 20-30사이이다.

연성의 전해침착층을 얻기 위해, 이하의 실시예가 실시가능한 예로서 개시된다.

#### [실시예 7]

양극제한(이로인해 침착물이 용이하게 박리됨)스테인레스강기판이 전해욕에 침지되는데, 욕의 조성은 니켈(금속으로) 약 1.0몰/ℓ, 아인산 약 1.75몰/ℓ 인산 약 0.35몰/ℓ 및 염산 약 0.5몰/ℓ로 이루어진다.

분석된 전해욕은 이온 농도는, Ni<sup>+2</sup>=0.95M, PO<sub>3</sub><sup>-3</sup>=1.5M, Cl<sup>-</sup>=1.95M, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>=0.61M 인데, Cl<sup>-</sup>이온의 양 Ni<sup>+2</sup>이온의 양의 2배보다 크고 1.25M 보다 큰것에 유의해야 한다. 코팅두께가 약 0.005인치가 될때까지 전착이 계속되어야 하고, 이 시점에서 전해욕으로 부터 제거된다. 비경질이며 경면상(specular)인 니켈인 함유를 그 자체 독립의 시료로 하도록 스테인레스강으로 부터 박리하였다. 이 시료를 1/8인치의 붕돌레로 굽힌 결과, 설정시의 연신율이 2.4%이고 파단시의 연신율이 4.8%이었다.

#### [실시예 8]

합금막과 얇은 만큼 연성이 확실히 뛰어남을 알 수 있다. 실시예 8에서도 실시예 7과 동일한 전해도금욕을 이용하는데 막 두께가 약 0.001인치(25마이크론)일 때 도금을 정지하였다. 또한 비정질 니켈은 합금은 스테인레스 기판으로 부터 그 자체 독립한 시료를 제공하도록 박리된다. 이 시료를 ASTM의 전착층 연성에 대한 마이크로미터 굽힘시험에 적용했다. 이 시험은 제11도에 개략적으로 도시되어 있는데, 우선 박(foil)의 두께를 굽곡점에서 마이크로미터로서 측정한다. 그후 시험박(410)을 U자형으로 굽곡시키고, 이때 U자 형상으로 굽곡된 부분(411)을 마이크로미터의 평탄조우(412)사이에 위치하도록 조우가 폐쇄되며 U자형 굽곡 부분(411)이 조우 사이에 존재하게 한다. 상기 조우들은 박이 균열을 발생할때까지 천천히 폐쇄되고 마이크로미터의 측정치를 2R로서 박의 두께를 T로 기록한다. 이때 연성을 %로 표시하면 100T(2R-T)가 된다. 이 시험에 의해서 본 실시예에 따른 시료의 연성은 7.14%임을 알 수 있으며 100% 연성에 상응하는 변형시(굽곡반경이 침착층이 두께와 동일)에도 침착층은 실제 파단하지 않았다.

#### [실시예 9]

전해도금욕의 성분은 실시예 8의 경우와 같다. 또한 스테인레스 기판을 전해욕조에 음극으로 침지시키고 침착물의 두께가 0.001 인치가 될때까지 전착을 시행한다. 기판으로부터 침착물을 박리시킨후, ASTM 시험을 실시한 바, 5.26%의 연성을 나타냈으며, 양호한 내식성과 평활성을 가지고 경면상 외관을 구비하였다. 성분이 시간이 경과함에 따라서 약간 변화되고, 소정의 두께에서 정확하게 도금을 중지하기 어렵기 때문에 도금 두께가 다소 상이하기 때문이다.

#### [실시예 10]

전해 도금욕의 성분은 Ni 0.9M, 아인산 2.4M, 인산 0.4M 및 HCl 0.38M(Ni<sup>+2</sup>=0.9M, Cl<sup>-</sup>=1.98M)로 이루어진다. 스테인레스 기판을 음극으로 전해욕에 침지시키고 두께가 0.001 인치가 될때까지 전착을 시행하며 침착물을 박리시킨후, ASTM 시험을 시행한 바, 파단없이 11.1%의 연성이 나타남을 알 수 있으며, 양호한 내식성, 평활성을 보이며, 경면상 외관도 우수하였다.

#### [실시예 11]

비교하기 위하여 비정질 니켈인합금을 제조하는 다른 전해욕을 사용하는데, 상기 전해욕의 구성은 1M 니켈금속, 1.25M 아인산 및 0.3M 인산(1M Ni<sup>+2</sup>, 1.7M Cl<sup>-</sup>)로 이루어진다. 욕내의 염소 이온이 니켈 이온의 2배보다 작다는 것에 유의하자.

두께가 25마이크론이 될때까지 전착을 시행한다음 기판으로부터 침착물을 박리하여 그 자체 독립한 박으로 하였다. 이 박(foil)을 ASTM 마이크로미터 시험한 바, 1.53% 연성을 나타냄을 알 수 있다. 본 발명의 시료에 비해서 연성이 떨어질뿐 아니라 가늘게 분쇄되는 것(실제로 판단됨)에 있어서도 열등하다.

본 발명에 따른 제품의 우수한 연성을 질적으로 증명하는 예로서 실시예 7에 의해서 제조된 0.005인치 두께를 갖는 박(foil) 시료가 오리피스플레이트로 형성되고, 여러 가지 복잡한 기하학적 형상으로 절곡되었다. 제8도는 이러한 니켈인박 오리피스플레이트(orifice plate)(415)를 나타내는 것으로서, 길이방향으로 뻗어 있는 작은 굽이거격된 복수의 오리피스를 갖는 주몸체로 구성되는데, 선(416)으로 표시되어 있다. 제8도는 도면부호(417)로 표시된 중간에서 상부로 휘어져 형성된 오리피스플레이트를 나타낸다.

제9도는 제8도의 플레이트(415)의 일부를 나타낸다. 예컨대, 박은 아코디온(accordion)과 같이 접힌다(접은부(419)참조). 이와 같이 신축성 있게 접히므로, 초기의 접힘에 의한 균열이 없다(시료가 이후 접은부 둘레로 연속해서 굽혀지면 균열이나 파손이 발생하더라도).

제10도는 플레이트(415)의 일부를 도시한 것으로서, 도면부호(421)로 지시된 바와 같이 나선형 구조로서 꼬여져 있다. 균열이 없이 나선형 구조로서 꼬여진다.

본 발명에 따라서 소정의 연성을 얻을 수 있는데 개선된 연성(동시에 내식성, 경면상의 외관 및 평활성을 유지하면서)을 초래하는 메카니즘은 완전히 이해되지는 않는다. 그러나 전해욕에 약산류(즉, 완충계), 질산등이 사용될때에는 소정의 결과를 얻을 수 없으므로, 소정의 결과는 적어도 부분적으로 고농도의 염소 이온과 금속중에 동시에 침착되는 수소 함유량이 낮은 것에 기인되는 것으로 생각된다. 니켈에 대해 염소 이온의 농도가 높은(그리고 1.25M 이상인)것이 바람직하다. 그러나, 염소 이온의 농도가 약 2.0몰/ℓ을 초과한다면 도금층이 갖는 질산 및 고온 연화철에 의한 부식에 대한 내성이라는 소망스러운 특성이 없어진다. 따라서, 염소 이온 농도의 유효 상한은 질산 질산과 연화철에 대한 내성이라는 면에서 2.0몰/ℓ가 된다.

연성 특성을 용이하게 설명되도록(질적으로나 양적으로) 단지 예시의 목적으로 그 자체 독립적인 시료의 제작의 면에서 상기의 개개 실시예가 설명되었다. 물론 다른 막 구조가 이용될 수 있으며, 본 발명은 플라스틱을 포함하는 여러가지의 기관의 코팅에 사용하기 적합하며, 자기 기록 테이프, 섬유 인쇄 스트린등의 제조에 소망스럽게 사용될 수 있다. 실제로, 막의 특성이 요구되는 어떤 기관에도 사용될 수 있다. 비도전성 기관의 경우 전착에 앞서 도전성을 부여하는 무전해 스트라이트(strike)를 수행할 수 있다. 본 발명의 개선된 연성을 제공하는 면이 니켈 인과 관련하여 구체적으로 설명되었는데, 다른 천이금속(transition metal)과 인의 합금도 제조될 수 있다. 예컨대, 코발트(Co)가 합금중 니켈의 일부 또는 전부를 대신할 수 있으며, 따라서, "니켈 인"이라는 용어는 다소의 코발트가 존재하는 경우도 포함한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

기관후에 전착에 의해 비정질 연성의 니켈인 합금 막 구조를 형성하는 방법으로서, 0.5-1.0몰/ℓ의 니켈, 1.5-3.0몰/ℓ의 아인산, 0.1-0.6몰/ℓ의 인산 및 0.6몰/ℓ 이하의 염산을 포함하고, 염소 이온의 양은 적어도 1.25M이고 니켈 이온의 두배보다 많은 전해도금욕에 기관을 음극으로 침지하고; 기관위에 소정 두께의 코팅이 전착되기 까지 5°C-95°C의 온도와 20-800mA/cm<sup>2</sup>의 음극 전류 밀도를 유지하는 단계를 포함하는 전착에 의해 기관상에 비정질 연성의 니켈 인 합금막을 형성하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 침지 단계는 염소 이온의 최대량이 2.0몰/ℓ가 되도록 실시되는 니켈인 합금막을 형성하는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 막은 시간당 0.020인치 이상이 비율로 침착되는 니켈 인 합금을 형성하는 방법.

### 청구항 4

기관상에 전착에 의해 질산 부식에 내성이 있는 비정질 연성의 경면상 니켈인 합금막을 형성하는 방법으로서, 기관상에 소정 두께의 합금이 침착되기까지, 니켈, 인 및 질산 부식에 대한 내성을 얻기

에 충분한 양의 염산을 포함하고, 염소 이온의 상한이 2.0몰/ℓ 이고 염소이온은 니켈이온의 2배 이상의 양인 비완충욕(unbuffered bath)중에 기관을 음극으로 침지하는 단계를 포함하는 질산부식에 내성이 있는 비정질 연성의 경면상 니켈 인 합금막의 형성방법.

### 청구항 5

25 마이크론의 두께의 합금 박 오리피스 플레이트가 시료가 파단없이 오리피스 플레이트의 두께와 동일한 하나이상의 굽힌 반경을 가지는 복잡한 기하학적 형상으로 형성될 수 있도록 충분한 연성을 가지며 고온의 연화철과 질산의 어느 하나 이상에 의한 부식에 내성을 가지며, 1 밀 이상의 두께를 가지는 자체 지지성 비정질 니켈인 합금 박 오리피스 플레이트

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 오리피스 플레이트의 연성은 ASTM의 전착층 연성에 대한 마이크로미터 굽힘 시험을 실시한 25 마이크론 박의 연성의 5% 이상인 오리피스 플레이트

### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 오리피스 플레이트의 연성은 ASTM의 전착층 연성에 대한 마이크로미터 굽힘 시험을 실시한 25 마이크론 박의 연성의 10% 이상인 오리피스 플레이트

### 청구항 8

판관상에 비정질 연성 니켈 인 코팅을 전해도금하기 위한 도금욕으로, 0.5-1.0몰/ℓ의 니켈, 1.5-3.0몰/ℓ의 아인산, 0.1-0.6몰/ℓ의 인산 및 0.6몰/ℓ 이하의 염산을 포함하고, 이때 염소 이온의 양은 적어도 1.25M로서, 염소 이온이 니켈 이온의 두배보다 많은 비정질 연성 니켈-인 코팅을 전해도금하기 위한 도금욕.

### 청구항 9

25 마이크론 두께의 합금 박 오리피스 플레이트 시료가 파단없이 상기 오리피스 플레이트의 두께와 동일한 하나 이상의 굽힘 반경을 가지는 복잡한 기하학적 형상으로 형성될 수 있도록 충분한 연성을 가지며, 고온의 염화 철과 질산의 어느 하나 이상에 의한 부식에 내성을 가지며 1 밀 이상이 두께를 가지며 평활하고 경면상인 표면을 나타내며 시간당 0.001인치 이상의 박 두께의 비율로 니켈 인 합금 박을 전착시켜 형성되는 비정질 니켈 인 합금 박 오리피스 플레이트.

#### 청구항 10

합금막이 25 마이크론 두께의 박 구조인때 ASTM의 전착층 연성에 대한 마이크로미터 굽힘 시험에 의한 연성의 100% 까지 파단없이 변형될 수 있으며 표면에 미세 조직 균열을 가지고 정함으로 유지되는 연성을 가지며, 질산과 고온 염화철의 어느 하나 이상의 부식에 대한 내성을 가지며, 기판 위의 코팅을 포함하는 비정질 니켈 인 합금막.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 기판은 플라스틱이며, 이 기판은 그 위에 상기 막이 코팅되는 도전성을 부여하는 층을 포함하는 비정질 니켈 인 합금막.

#### 청구항 12

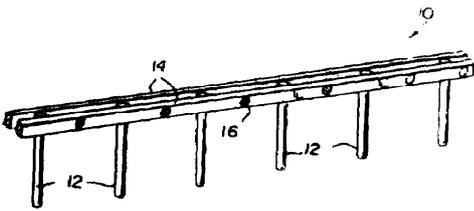
제10항에 있어서, 상기 막 구조는, 0.5-1.0몰/l의 니켈, 1.5-3.0몰/l의 아인산, 0.1-0.6몰/l의 인산 및 0.6몰/l 이하의 염산을 포함하고 염소 이온의 양은 1.25M 이상이며 니켈 이온이 두배보다 많은 전해도금욕에 기판을 침지하고, 음극 전류 밀도를 20-800mA/cm<sup>2</sup> 사이로 유지하고, 소정 두께의 코팅이 형성되기까지 상기 전해 도금욕을 55-95°C의 조업 온도에서 유지하여 니켈 인 합금 코팅을 기판위에 전착시키는 것에 의해 형성되는 비정질 니켈 인 합금막.

#### 청구항 13

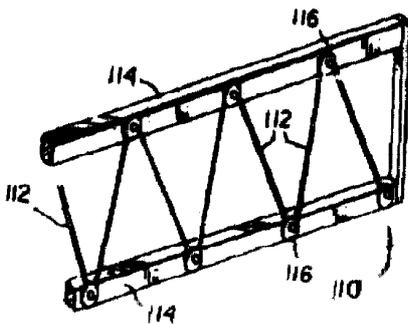
제8항에 있어서, 염소 이온의 최대량은 2.0몰/l 인 도금욕.

#### 도면

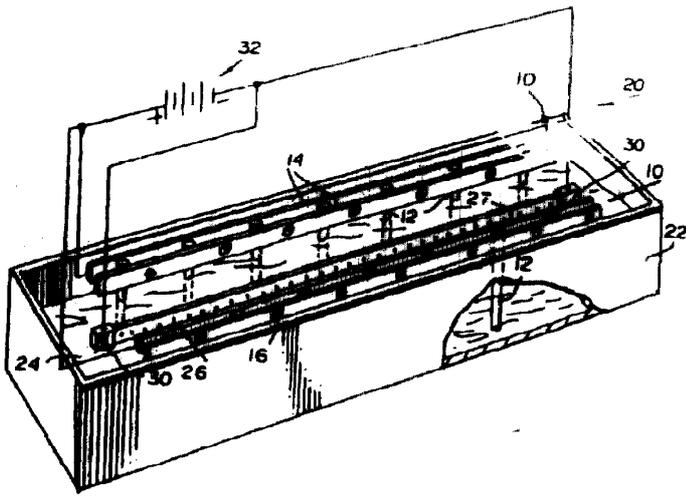
도면1



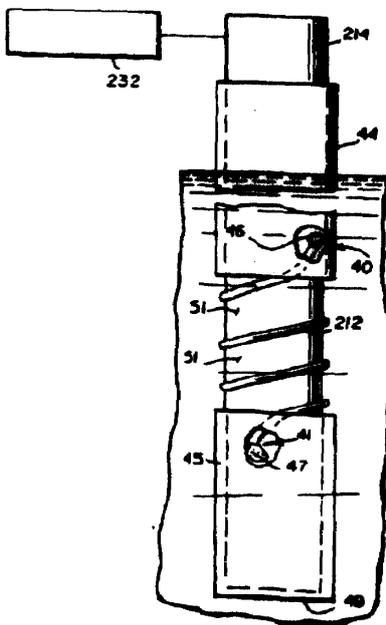
도면2



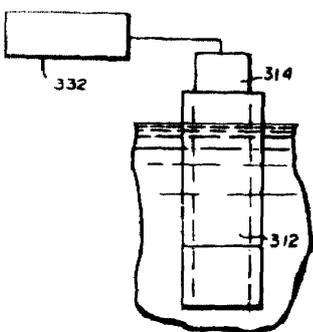
도면3



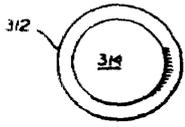
도면4



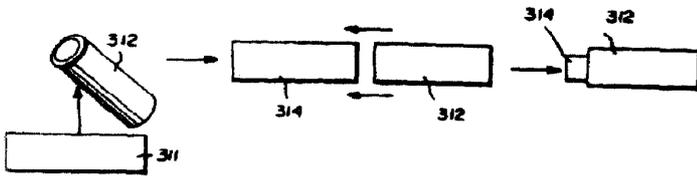
도면5



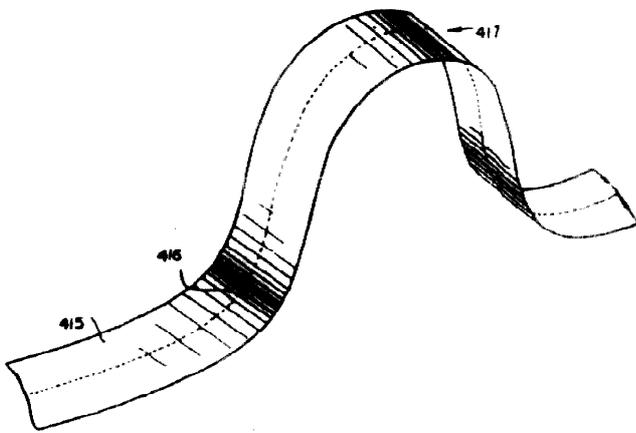
도면6



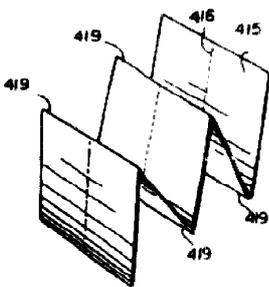
도면7



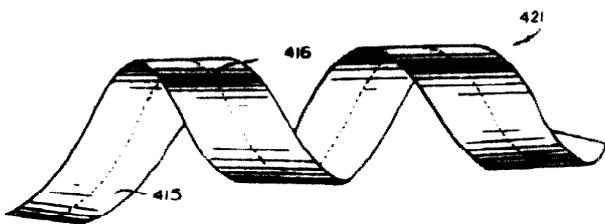
도면8



도면9



도면10



도면11

