



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월07일
(11) 등록번호 10-1600428
(24) 등록일자 2016년02월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23F 1/30 (2006.01) C09K 13/04 (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01) C25F 3/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0089299
(22) 출원일자 2014년07월15일
심사청구일자 2014년07월15일
(65) 공개번호 10-2016-0008899
(43) 공개일자 2016년01월25일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009194266 A
US05338367 A*
US20060266657 A1*
US20070029209 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
기초화학연구원
대전광역시 유성구 유성대로1689번길 70 (전민
동,KT대덕2연구센터)
(72) 발명자
이혁희
대전광역시 서구 청사로 65, 황실아파트 117동
203호
장태선
대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 122동
502호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 6 항

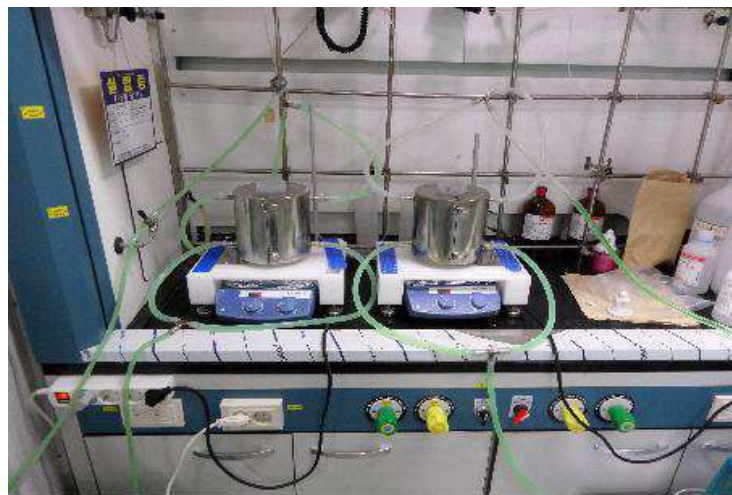
심사관 : 김종혁

(54) 발명의 명칭 **중이온 가속관의 나이오븀 식각방법**

(57) 요약

본 발명은 유순한 혼합산 조성물을 이용한 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중이온 가속기에 적용되는 초전도체 물질의 고순도 나이오븀(Nb) 중이온 가속관에 있어서 금속을 가공이나 가압성형하는 공정 중에 발생된 물리적 결함을 회복시키기 위한 식각액으로 인체 및 환경에 유순하고, 비점이 높은 혼합산(Mixed acids)을 이용하여 화학적 식각방법 내지는 전해연마(Electropolishing) 방법에 의해 나이오븀(Nb)의 물리적 결함을 회복시킴으로써, 기존에 비해 환경친화적이고 바람직한 방법으로 가공이 가능하도록 하는 유순한 혼합산 조성물을 이용한 중이온 가속관의 나이오븀(Nb) 식각방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김형진

대전광역시 유성구 은구비남로 34, 816동 803호

정유철

경기도 하남시 대성로309번길 5-6

전동오

대전광역시 유성구 가정로 43, 107동 1502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013075858

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초과학연구사업

연구과제명 나이오븀(Nb)의 화학연마에 대한 특성 연구

기여율 1/1

주관기관 기초과학연구원

연구기간 2013.08.01 ~ 2014.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

중이온 가속기의 가속관(Cavity)을 구성하기 위하여 나이오븀(Nb) 금속을 가압성형 공법으로 가공할 때 나이오븀(Nb)의 금속 표면에 발생된 물리적 결함을 산(Acid) 용해방법에 의해 제거하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법에 있어서, 나이오븀 금속표면을 산화시키기 위한 크롬산무수물(CrO_3), 중크롬산칼륨($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 및 질산칼륨(KNO_3) 중 선택되는 1종 이상인 산화제 물질과, 산화나이오븀을 용해하기 위한 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 불화수소암모늄(NH_4HF_2), 및 불화암모늄(NH_4F) 중에서 선택되는 1종 이상인 불소계의 물질, 그리고 식각의 활성도를 높이기 위한 인산, 황산, 및 설펜산(Sulfamic acid) 중에서 선택되는 1종 이상인 산(Acid)이 혼합되어 있는 혼합산(Mixed acid) 조성물을 준비하는 단계와, 상기 혼합산의 조성물을 이용하여 20 ~ 80℃ 온도 조건에서 화학적 식각방법 또는 전해연마의 식각방법에 의해 나이오븀의 가압 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 제거하기 위한 식각(Etching) 공정 단계를 포함하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 혼합산 조성물은 산화제 물질을 100 중량부와 불소계의 물질이 35 중량부 내지는 190 중량부 및 산(Acid)이 25 중량부 내지는 170 중량부로 혼합 구성된 것을 특징으로 하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 혼합산 조성물에는 추가적으로 물을 50 내지는 450 중량부로 함유하는 것을 특징으로 하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 3 중에서 어느 하나의 항에 있어서, 식각두께(Etching depth)는 나이오븀의 표면으로부터 25 내지는 350 μm 의 두께로 식각하는 것을 특징으로 하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 식각의 속도가 0.25 $\mu\text{m}/\text{분}$ 내지는 1.85 $\mu\text{m}/\text{분}$ 의 속도로 식각하는 것을 특징으로 하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 7에 있어서, 식각은 10분 내지 150분 동안 혼합산 조성물에 침적하여 수행하는 것을 특징으로 하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유순한 혼합산의 조성물을 이용한 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중이온 가속기에 적용되는 초전도체 물질의 고순도 나이오븀(Nb) 중이온 가속관에 있어서 금속을 가공이나 가압성형하는 공정 중에 발생된 물리적 결함을 회복시키기 위한 식각액으로 인체 및 환경에 유순하고, 비점이 높은 혼합산(Mixed acids)을 이용하여 화학적 식각방법 내지는 전해연마(Electropolishing) 방법에 의해 나이오븀(Nb)의 물리적 결함을 회복시킴으로써, 기존에 비해 환경친화적이고 바람직한 방법으로 가공이 가능하도록 하는 유순한 혼합산 조성물을 이용한 중이온 가속관의 나이오븀(Nb) 식각방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

중이온이란 수소, 헬륨보다 무거운 지구상의 모든 원소의 이온을 의미한다. 중이온 가속기는 원소의 기원 탐구, 새로운 동위원소의 발견, 희귀동위원소들을 이용한 신물질 연구, 의학 응용 연구 등을 위해 중이온을 빛의 속도에 가깝게 가속하는 장치이다. 중이온 가속기는 주입된 원소를 전자 발생 장치를 통과시켜 원소를 양성을 띤 중이온으로 변화시킨 뒤, 고 에너지로 가속시킨다. 가속시킨 중이온을 다른 원자핵에 충돌시키면 희귀 동위원소로 바뀌어 방출된다. 희귀 동위원소는 안정한 동위원소에 비해 중성자의 수가 너무 많거나 적어 반감기가 수 밀리초 이하인 매우 불안정한 동위원소로 각종 다양한 분야의 연구에 사용된다.

[0003]

가속기란 입자를 가속하여 빠른 속도로 운동을 시키는 장치로서, 입자를 가속시키는 원동력은 전기장에 의한 높은 전위차이다. 따라서 가속기의 종류는 전위차를 만드는 전기장의 생성방법에 따라 크게 고전압 정전형과 고주파 유도형으로 분류할 수 있다.

[0004]

중이온 가속기란 수소(H₂), 헬륨(He)보다 무거운 지구상의 모든 원소의 이온을 빛의 속력에 의해 가깝게 가속하는 장치로서, 가속된 입자를 물질에 충돌시켜 원자보다 작은 펨토(Femto) 단위의 다양한 희귀 동위원소를 생성시키고, 이를 이용한 생명과학, 기초의학, 물성/재료, 원자력에너지/핵자료, 천체 및 우주과학, 핵물리, 핵융합/플라즈마, 원자물리, 국방과학, 원천기술개발 등 다양한 분야에 널리 이용하기 위하여 많은 연구를 수행 중에 있다.

[0005]

중이온 가속기의 경우 가속시키고자 하는 입자의 질량이 다른 입자의 비해 크기 때문에 더욱 입자가 띠는 하전을 증가 시켜서 가속시키고자 한다. 그 방법 중의 하나로 버클리의 Super HILAC(여기서 HILAC은 heavy-ion linear accelerator)은 입자를 한 번 가속시킨 뒤 탄소막을 한 번 더 통과시킴으로써 입자가 전하를 더 잃도록 만들고, 2차적으로 다시 가속시킨다.

- [0006] 최근 한국에서 진행하는 중이온가속기구조사업(Rare Isotope Science Project)에서는 기존과는 달리 사이클로트론(원형 가속기)과 선형가속기를 결합한 형태를 상용하고 있다. 또한, 순도 높은 희귀동위원소 빔을 제공하기 위해서 얇은 표적에 중이온을 충돌시켜 소전류 고에너지 동위원소빔을 생성시키는 IFF(In Flight Fragmentation)와 두꺼운 표적에 양성자를 충돌시켜 대전류 에너지 동위원소빔을 생성시키는 온라인 동위원소 분리시설(ISOL, Ion Separation On-Line) 두 방식 중의 하나만을 택했던 기존과는 달리 IFF 방식으로 중이온 빔을 발생시킨 뒤 감속시키고, ISOL방식으로 재 가속하는 신개념 방식이 도입되었다.
- [0007] 중이온 입자들의 가속을 위한 가속관(Cavity)은 초전도체 물질인 고순도의 나이오븀(Nb)으로 이루어져 있으며, 가속관으로 사용되어야 할 나이오븀은 일반적으로 유압성형(Hydroforming) 공정에 따라 일정한 형상으로 만들어진다. 이때 유압성형 공정에 의한 가압된 힘에 의해 나이오븀은 물리적 치수(physical dimension)가 변하게 되고, 나이오븀 가속관의 표면에는 다양한 물리적 결함들이 생성됨에 따라 초고순도의 나이오븀 금속은 기계적/물리적 특성이 저하되거나 변형되어 가속관으로 사용이 불가능하게 된다.
- [0008] 이러한 유압 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함들은 열처리방법 및 화학적 식각방법 내지는 전해연마 방법에 의해 회복시킬 수 있으며, 이 중 중이온 입자들의 가속을 위하여 매우 효율적인 가속관(Cavity)을 제공하기 위해서는 성형하는 공정 중에 생성된 물리적 결함들을 화학적 식각(Chemical etching) 방법이나 전해연마(Electropolishing) 방법에 의해 반드시 제거하여야 한다.
- [0009] 화학적 식각(Etching) 공정이나 전해연마 방법을 통하여 중이온 가속기를 위한 나이오븀의 기계적, 물리적 특성을 극대화시킬 수 있기 때문에 화학적 식각 공정 및 전해연마 방법은 중이온 입자들의 가속을 위한 가속관을 구성하기 위한 매우 중요한 공정이라 할 수 있다.
- [0010] 나이오븀의 화학적 식각 또는 전해연마에 필요한 산(Acid)은 산화제 역할을 제공할 수 있는 산(Acid)과, 산화된 나이오븀을 용해시키기 위한 불산(HF)과, 산(Acid)에 의한 활성도를 더욱 높여주기 위한 강산의 혼합된 산으로 구성되어 있다. 이러한 혼합된 산들은 화학적 식각방법의 예를 들면 하기 반응식 1과 같이 나이오븀의 금속을 산화나이오븀(Nb₂O₅)을 형성시키기 위하여 산화제로서 질산(HNO₃)이나 과산화수소(H₂O₂)가 포함되어지고, 이 때 산화된 나이오븀은 불산과 반응하여 불화나이오븀(NbF₅)으로 형성되어 나이오븀이 용해되어 유압 성형공정에 의해 나이오븀의 표면에 생성된 물리적 결함들을 제거할 수 있다.
- [0011] [반응식 1]
- [0012]
$$\text{Nb} + 10\text{HNO}_3 = 3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$$
- [0013]
$$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} = 2\text{NbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$$
- [0014]
$$3\text{Nb} + 5\text{HNO}_3 + 15\text{HF} = 3\text{NbF}_5 + 5\text{NO} + 10\text{H}_2\text{O}$$
- [0015] 그러나 지금까지 중이온 입자들의 가속을 위한 가속관(Cavity)을 제공하기 위하여 비점(bp, boiling point)이 매우 낮은 질산, 과산화수소 및 강산인 불산이 포함된 혼합산을 사용하고 있다. 이러한 혼합산 중에 함유된 불산(HF)은 매우 강한 산이면서 비점이 19.54 °C를 나타남에 따라 나이오븀의 화학적 식각방법을 준비하거나 동원할 경우 기화된 산 기체에 의해 대형 폭발의 위험성이 많이 노출되어 부주의에 의한 고귀한 인명피해 및 재산피해를 제공할 수 있으며, 흡입 즉시 폐조직을 손상시켜 비염, 기관지염, 폐부종 등과 같은 질병을 가져다 줄 수 있고, 각막을 손상시켜 실명을 일으킬 수 있으며, 뼈를 녹일 뿐만 아니라 불산에 노출된 직후에는 별 다른 통증이나 증상을 느끼지 못하는데, 이는 불산이 신경조직을 손상시키기 때문이다. 이러한 이유로 불산 노출에 대한 즉각적인 처치가 지연될 경우 하루 정도 경과 후에 세포가 괴사하는 것을 볼 수 있으며, 가로, 세로가 5인치 정도로 피부에 노출되는 정도로도 심장마비나 사망에 이르게 될 정도로 독성이 매우 강하다.
- [0016] 예를 들면 화학제품 생산업체에서 플루오린화 수소(HF) 가스가 유출되어 주민들에게 엄청난 피해를 주게 되며, 반도체 제조 사업장 등에서 불산이 유출되는 경우도 인명피해 및 재산피해를 가져다 주기도 한다. 만약 불산이 식물에 노출될 경우 식물은 제대로 대사할 수 없어 잎이 어떻게 변하여 고사되고, 동물과 인체에 접촉할 경우 피부가 괴사될 뿐 아니라, 피부를 통해 흡수되어 큰 피해를 준다. 이와 같은 불산에 노출된 경우 큰 통증을 느껴 심각할 경우에는 심장 마비로도 이어질 수 있으며, 만약 가스 형태로 폐가 흡수할 경우 폐에 물집을 형성하여 호흡 곤란을 일으킬 수도 있는 위험한 산이다. 따라서 불산을 비롯한 위험한 물질의 누출에 대한 안전관리에 심혈을 기울이고 있으며, 이에 대한 안전법규를 강화하고 있는 추세에 있다. 이와 같이 불산은 반도체 제조

공정에서 실리콘의 에칭용으로 쓰이거나 내산성이 강한 금속을 식각(Etching)하거나 용해하기 위해 쓰이는 용도로서 널리 사용되고 있으나, 매우 위험한 산(Acid)이므로 취급에 어려움이 있다.

[0017] 그러나 이런 위험성으로 인한 안전관리 법규 강화로 인하여 불산의 사용을 규제하거나 금지할 경우 종래의 불산이 포함된 강산의 조건으로 나이오븀으로 구성된 중이온 가속기의 가속관을 화학적 식각방법 내지는 전해연마 방법을 적용할 수 없기 때문에 중이온 가속기 분야의 발전을 크게 저해할 수 있다는 큰 문제점이 있다. 따라서 이에 대한 문제점을 극복하기 위하여 불산의 사용을 최소화하거나 불산을 사용하지 않는 유순한 성분을 사용하여 가압 성형공정에서 생성된 나이오븀의 물리적 결함을 해결할 수 있는 식각방법의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0018] 나이오븀의 화학적 식각 내지는 전해연마를 위한 혼합산 중 산화제로서 질산을 이용할 경우 나이오븀과 접촉하면 일산화질소가 생성되는 바, 일산화질소의 증기는 기도를 강하게 자극하고, 눈과 목에 자극, 가슴의 긴장, 두통, 구역질, 점차적인 무력함이 일어날 수 있으며, 심각한 증상은 몇시간 후에도 일어날 수 있고, 청색증, 호흡곤란, 불규칙한 호흡, 나른함이 있을 수 있다. 또한 치료받지 않는 경우 폐수중으로 인하여 결과적으로 사망할 수 있으며, 피부 피부 조직을 심하게 자극고, 눈을 심하게 자극하여 인체에 매우 유해하다.

[0019] 또한, 나이오븀의 화학적 식각방법 내지는 전해연마를 위해 사용되는 혼합산 중 산화제로서 과산화수소를 이용할 경우 노화의 주범이 될 수 있으며, 매우 강한 산을 사용할 경우 강산에 의한 화학적 식각 내지는 전해연마의 장치를 내부식성이 강한 고가의 장비가 필요함에 따라 경제성이 크게 떨어진다는 문제점을 가지고 있다.

[0020] 따라서 화학적 식각(Etching) 방법 내지는 전해연마(Electropolishing)을 통해 나이오븀의 중이온 가속관의 기계적, 물리적 특성을 극대화시키면서, 경제성, 안전성 및 환경성을 동시에 해결하기 위해서는 나이오븀의 식각을 위한 혼합산은 가능한 비점이 높고, 산도(Acidity)가 대체적으로 낮은 유순한 혼합산의 사용방법이 절실하게 필요한 실정이다.

[0021] 이와 같이 경제성을 요구하면서 안전성 및 환경성이 요구되는 환경친화적인 방법에 의해 나이오븀 가속관에 대한 종래의 식각방법을 개선하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있으나, 증력가속기가 한정적인 분야로 연구되고 있음에 따라 기술력 부족으로 인하여 아직까지 끊는점이 낮고, 강한 혼합산을 이용한 화학적 식각방법을 이용하고 있는 실정이다. 지금까지 효율적인 중이온 가속관을 제공하기 위한 연구가 미미한 실정이고 이러한 성형물의 표면 결함 제거 등을 위한 식각공정에 대해 일부 소수의 연구가 진행되고 있는 바, 이에 대한 관련 기술을 살펴보면 다음과 같다.

[0022] 한국공개특허 제2013-0026159호에서는 Ti-Nb-X계 타이타늄 합금을 질산(HNO₃) 2 ~ 15 중량%, 불산(HF) 1 ~ 20 중량% 및 나머지 물을 포함하는 에칭액에 침지하여 에칭시키는 Ti-Nb-X계 타이타늄 합금의 에칭방법을 제시하고 있는바, 이 기술에서는 에칭이 어려워 조직관찰이 용이하지 않았던 고내식성의 Ti-Nb-X 계의 Ti합금 소재를 불산(HF)에 의해 쉽게 에칭할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 비점이 낮은 질산이나 불산과 같은 강산을 사용함에 따라 작업자의 부주의에 의한 폭발사고 및 인명사고를 가져다줄 위험이 있으며, 에칭공정에 필요한 장비 역시 내산성에 적합한 고가의 재료를 선택해야 하므로 경제성이 크게 떨어진다는 문제점이 있다.

[0023] 미국특허등록 제7037420호에서는 양극산화법과 이를 이용한 처리방법으로서 전자연마를 사용하는 기술이 제안되어 있으나, 나이오븀 성형물의 식각과는 거리가 멀다. 일본특허공개 제2000-204356호에서는 복합 전해 연마방법 및 금형의 제조방법 또는 초전도 가속기 cavity 제조방법에 대해 제시하고 있는바, 여기서는 초전도체인 나이오븀의 표면 연마에 관해 제안하고 있으나 수산화나트륨(NaOH)이 포함된 알칼리 용액에 소정 중량의 과산화수소(H₂O₂)가 혼합된 가공 처리액에서 나이오븀(Nb)의 초전도체에 전압을 인가하여 나이오븀을 가공처리하는 것이라도 산성의 조건에서 연마를 수행함에 따라 작업환경이나 공정 조건이 매우 불리하다.

[0024] 일본특허공개 제1985-092500호에서는 전해연마용 나이오븀 재료를 위한 액체조성물 및 준비물을 제시하고 있는 바, 여기서는 나이오븀을 식각하기 위하여 필요로 하는 끊는점이 낮은 불산이 다량 포함되어 있어서 상기와 같은 유해성 문제가 해결되지 않고 있다.

[0025] 그 외에도, 한국특허공개 제2006-66349호에서는 알루미늄 합금 특히, 알루미늄 니켈 합금 등의 단일막 식각을 위한 식각액 조성물로 인산, 질산, 수용성 유기산, 식각활성제 및 식각조절제 등의 조성이 제안되어 있으나 이는 박막트렌지스터 전극에 사용되는 알루미늄 합금에 관한 식각액이므로 중이온 가속관의 나이오븀에 적용하기 부적합하다. 또한, International Congress on Advanced Nuclear Power Plants in Hollywood, Florida, "MODELING AND OPTIMIZATION OF THE CHEMICAL ETCHING PROCESS IN NIOBIUM CAVITIES", June 9-13, 2002 등에

서도 식각액 조성이 제안되어 있으나 역시 적절한 대안이 되지 못하고 있다.

- [0026] 이와 같이, 종래의 중이온 가속기의 가속관으로 구성하기 위해서는 초전도체인 나이오븀(Nb)의 물질로 이루어지고, 적합한 크기와 일정한 형상의 가속관(Cavity)으로 구성하기 위해 가압 성형공정에 의해 가공하고 있으나, 성형 과정 중 나이오븀의 금속 표면에 물리적 결함을 제거하여 중이온 가속기의 가속관으로서의 기능을 발휘하도록 하기 위한 화학적 식각(Chemical etching)방법이나 전해연마(Electropolishing)의 방법에 적용되는 종래의 화학적 조성물은 불산(HF), 질산(HNO₃), 과산화수소(H₂O₂)과 같은 비점이 낮거나 인체 및 환경에 문제를 초래할 수 있는 다량의 강산을 사용하고 있었다. 그러나 화학적 식각(Chemical etching)방법이나 전해연마(Electropolishing)의 방법에 의해 나이오븀의 표면에 생성된 물리적 결함을 제거하는 공정 중이나 이를 위한 준비 과정 중 휘발된 산 증기(Acid vapor)에 의해 대형 폭발사고에 의한 인명 및 재산피해의 원인이 될 수 있으며, 인체에 매우 위험한 강산을 사용하고 있어 작업자의 인체의 위해성 및 환경 오염성을 가중시킬 수 있다는 커다란 문제점을 가지고 있어서 이를 해결하는 것이 시급한 과제가 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0027] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 제2013-0026159호
 (특허문헌 0002) 2. 미국특허등록 제7037420호
 (특허문헌 0003) 3. 일본특허공개 제2000-204356호
 (특허문헌 0004) 4. 일본특허공개 제1985-092500호
 (특허문헌 0005) 5. 한국특허공개 제2006-66349호

비특허문헌

- [0028] (비특허문헌 0001) 1. International Congress on Advanced Nuclear Power Plants in Hollywood, Florida, "MODELING AND OPTIMIZATION OF THE CHEMICAL ETCHING PROCESS IN NIOBIUM CAVITIES", June 9-13, 2002

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0029] 본 발명에서는 상기한 바와 같이 초전도체인 나이오븀을 일정한 형상의 중이온 가속기의 가속관으로 제조하는 과정에서 가압 성형공정 중에 발생하는 물리적 결함을 제거하기 위하여, 종래의 방법에서 비점이 낮고 매우 강한 혼합산을 이용한 화학적 식각 및 전해연마 방법을 적용함에 따라 실내온도에서도 쉽게 증발하고 증발된 산의 증기에 의해 대형 폭발사고를 일으킬 확률이 높은 위해성 문제를 안전한 방법으로 대체하기 위한 새로운 식각방법의 기술 개발을 해결 과제로 하고 있다.
- [0030] 따라서 본 발명의 목적은 기존의 식각액 조성과는 달리 유순하고 위험성이 최소화되어 적용이 용이한 새로운 혼합산 조성물을 이용하여 중이온 가속관의 나이오븀을 식각하는 방법을 제공하는데 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 다른 목적은 중이온 가속관의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함들을 화학적 식각방법 내지는 전해연마에 의해 제거함에 있어서 비점이 높고, 환경에 유순한(Mild)한 혼합산 조성물을 사용하여 나이오븀의 물리적 결함을 쉽게 제거하면서 작업자의 인명피해 및 플랜트의 재산피해를 줄이고, 작업환경을 개선하는 환경친화적인 나이오븀 식각방법을 제공하는데 있다.
- [0032] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 중이온 가속관의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함들을 제거하기 위해 나이오븀 식각방법에 적용하기에 적합한 환경친화적인 나이오븀 식각용 혼합산 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0033] 이와 같은 본 발명의 과제 해결은 위해, 본 발명은 중이온 가속기의 가속관(Cavity)을 구성하기 위하여 나이오븀(Nb) 금속을 가압성형 공법으로 가공할 때 나이오븀(Nb)의 금속 표면에 발생된 물리적 결함을 산(Acid) 용해 방법에 의해 제거하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법에 있어서, 나이오븀 금속표면을 산화시키기 위한 산화제 물질과, 산화나이오븀을 용해하기 위한 불소계의 물질, 그리고 식각의 활성도를 높이기 위한 산(Acid)이 혼합되어 있는 유순(Mild)한 혼합산(Mixed acid) 조성물을 준비하는 단계와, 상기 혼합산 조성물을 이용하여 화학적 식각방법 또는 전해연마의 식각방법에 의해 나이오븀의 가압 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 제거하기 위한 식각(Etching) 공정을 거치는 단계를 포함하는 유순한 산의 조성물을 이용한 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법을 제공한다.
- [0034] 또한, 본 발명은 상기 식각 방법에 적용하기 위한 바람직한 조성물로서, 나이오븀 금속표면을 산화시키기 위한 산화제 물질과, 산화나이오븀을 용해하기 위한 불소계의 물질, 그리고 식각의 활성도를 높이기 위한 산(Acid)이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 중이온 가속관의 나이오븀 식각용 혼합산 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따른 식각 방법을 적용하는 경우, 비점이 높은 혼합산을 구성하고 있음에 따라 중이온 가속관의 식각 준비과정 중 작업자의 취급이 위험하지 않고, 휘발성 산(acid) 가스의 생성을 최소화할 수 있어 폭발 발생 시 고귀한 인명피해를 막을 수 있으며, 더불어 재산피해를 줄이는 효과가 있다.
- [0036] 또한 본 발명에 따르면, 중이온 가속관의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함들을 화학적 식각방법 내지는 전해연마에 의해 제거함에 있어서 새로운 조성의 유순한 혼합산 조성물을 사용함으로써 나이오븀의 물리적 결함을 손쉽게 제거할 수 있고, 작업자의 인명피해 및 플랜트의 재산피해 없이, 작업환경을 개선하여 환경친화적으로 중이온 가속관의 제조가 가능한 효과가 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 식각방법에 적용되는 유순한 혼합산 조성물은 다양한 나이오븀 성형물이나 이와 유사한 성형물의 식각에 광범위하게 적용할 수 있어서 다양한 산업분야의 식각 공정에서 친환경적으로 작업환경을 크게 개선할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명에서 식각방법이 적용되는 유압성형공정에 의해 만들어진 실제 성형물로서 화학적 식각을 위한 중이온 가속관(Cavity)의 사진이다.
 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1~13에서 화학적 식각을 위해 준비된 10×10×3mm의 크기로 와이어 커팅(Wire cutting)된 나이오븀(Nb) 시편의 사진이다.
 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1~13에서 화학적 식각을 위해 사용되는 식각장치의 사진이다.
 도 4는 본 발명에 따른 실험예에서 식각방법이 적용되는 나이오븀 금속 표면의 입체적 상태를 확인하기 위한 원자력간 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 본 발명을 하나의 구현예로서 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0040] 본 발명은 중이온 입자들의 가속을 위한 중이온 가속기 구성 시스템 중 초전도체 물질로 이루어진 고순도 나이오븀(Nb)의 중이온 가속관을 일정한 크기와 형상으로 구성시키기 위하여 적용되는 식각방법으로서, 나이오븀 금속을 성형물로 가공이나 성형하는 공정 중에 발생하는 물리적 결함을 인체 및 환경에 유순한 혼합산(Mixed acids)을 이용하여 화학적 식각방법 내지는 전해연마 방법에 의해 회복시키기 위한 환경친화적인 중이온 가속관의 나이오븀(Nb) 식각방법에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명에서 개시되는 유순한 혼합산 조성물을 이용한 중이온 가속관(Cavity)의 나이오븀 식각방법은 유압성형 공정에 의해 나이오븀(Nb)의 표면에 생성된 물리적 결함을 유순한 분위기에서 산증기(Acid vapor)의 발생을 최

소화하거나 방지하면서 연속적인 메커니즘에 의해 식각(Etching)하기 위한 것으로서, 나이오븀 금속표면을 산화시키기 위한 산화제 물질과, 산화된 나이오븀를 불소나이오븀으로 제공하여 산화나이오븀을 용해하기 위한 불소계의 물질, 그리고 산도(Acidity) 향상을 제공하여 식각의 활성도를 높이기 위한 산(Acid)이 혼합되어 있는 혼합산으로 조성된 혼합산 조성물을 준비하고, 이러한 혼합산의 조성물에 의해 화학적 식각방법 내지는 전해연마의 식각방법에 의해 나이오븀의 성형공정에 생성된 물리적 결함을 제거하는 식각방법을 특징으로 한다.

[0042] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 혼합산 조성물은 그 조성 성분이 분말일 경우 고형분을 용해하기 위하여 또는 유순한 조건 유지 등을 위해 추가로 혼합산 조성에 희석제로 물을 혼합한 혼합산 조성물로 구성하여 식각방법에 적용될 수도 있다.

[0043] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 혼합산 조성물은 나이오븀 금속표면을 산화시키기 위한 산화제 물질을 100 중량부 기준으로 할 때 불소계의 물질이 35 중량부 내지는 190 중량부 포함되고, 산도(Acidity) 향상을 제공하여 식각의 활성도를 높이기 위한 산(Acid)이 25 중량부 내지는 170 중량부로 혼합 구성될 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 혼합산 조성물의 조성에 있어서 추가로 희석제인 물이 50 내지는 450 중량부로 함유된 조성으로 혼합산 조성물을 구성하여 화학적 식각방법 내지는 전해연마 방법에 의해 나이오븀의 물리적 결함을 제거할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 산화제 물질은 나이오븀 금속(Nb)의 표면을 산화나이오븀(Nb_2O_5 , NbO, NbO_2)으로 제공하기 위한 목적으로 구성되며, 이러한 산화제는 예컨대 질산(HNO_3), 염소산($HClO_3$), 염소산칼륨($KClO_3$), 염소산나트륨($NaClO_3$), 과염소산($HClO_4$), 요오드산(HIO_3), 요오드산나트륨($NaIO_3$), 요오드산칼륨(KIO_3), 과요오드산(HIO_4), 과요오드산칼륨($KHIO_4$), 과요오드산나트륨($NaHIO_4$), 크롬산무수물(CrO_3), 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$), 중크롬산나트륨($Na_2Cr_2O_7$), 중크롬산암모늄($(NH_4)_2Cr_2O_7$), 질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3), 크롬산나트륨(Na_2CrO_4), 크롬산칼륨(K_2CrO_4), 과망간산칼륨($KMnO_4$), 질산암모늄(NH_4NO_3), 과산화수소(H_2O_2) 중 선택되는 1종 이상의 산화제가 함유될 수 있다. 상기 산화제 물질 중 질산, 과산화수소과 같이 비점이 낮은 산화제인 경우나, 부주의에 의해 폭발 가능성이 있는 과염소산인 경우 식각과정 중이나 식각을 위한 준비과정 중 중 발되는 산화제에 의해 인체에 위해를 가할 수 있어 가능한 적은 양이 포함되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 산화제로서는 경제성이 있으면서 화학적으로 안정된 크롬산무수물(CrO_3), 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$), 중크롬산나트륨($Na_2Cr_2O_7$), 중크롬산암모늄($(NH_4)_2Cr_2O_7$), 질산나트륨($NaNO_3$), 질산칼륨(KNO_3), 크롬산나트륨(Na_2CrO_4), 크롬산칼륨(K_2CrO_4), 과망간산칼륨($KMnO_4$) 중에서 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 산도(Acidity) 향상을 제공하여 식각의 활성도를 높이기 위한 산(Acid)은 유무기산을 사용할 수 있으며, 비점이 높거나 환경에 위해성이 낮은 산(Acid)을 사용할 수 있다. 그 예로서는 인산, 황산, 붕산(Boric acid), 옥살산(Oxalic acid), 옥살아세트산(Oxalic acetic acid), 설펜산(Sulfamic acid), 아세트산(Acetic acid), 젖산(Lactic acid), 구연산(Citric acid), 푸마르산(Fumaric acid), 말산(Malic acid), 숙신산(Succinic acid), 부티르산(Butyric acid), 팔미트산Palmitic acid), 타르타르산 Tartaric acid), 아스코르브산(Ascorbic acid), 요산(Uric acid), 술펜산(Sulfinic acid), 주석산(Tartaric acid), 포름산(Formic acid), 타닌산(Tannic acid) 중에서 선택되는 1종 이상의 산이 사용될 수 있다. 이러한 산 성분 중에서 황산 이외의 다른 산들은 혼합 또는 용해과정 중 특별한 제한이 없으나, 황산인 경우 매우 강산 이면서 수분과 접촉할 때 발열반응이 발생하기 때문에 취급상 주의가 필요하다.

[0047] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 불소계 물질은 상기 산화제 물질에 의해 나이오븀 금속(Nb) 표면에 형성된 산화나이오븀(Nb_2O_5 , NbO, NbO_2)을 불화물과 반응하여 용해성의 불화나이오븀(NbF_5)을 제공하도록 하여, 화학적 식각방법 내지는 전해연마(Electropolishing) 방법에 의해 가압 성형공정에 생성된 물리적 결함을 용해시켜 주기 위해 사용된다. 본 발명에서 적용 가능한 불소계 물질로서는 예컨대, 불산(HF), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 불화수소암모늄(NH_4HF_2), 불화암모늄(NH_4F) 중에서 선택되는 1종 이상의 불소계 물질이 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 유순한 산(Acid)의 분위기를 제공하기 위해서는 강산인 불산(HF)의 첨가량을 최소화하거나, 비점이 높은 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 불화수소암모늄(NH_4HF_2), 불화암모늄(NH_4F) 중 선택된 1종 이상의 불화염(Fluoride salts)을 전량 포함시키는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 나이오븀를 중이온 가속기의 가속관(Cavity)으로 구성하기 위해서는 가압 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 제거하여야 하는바, 이를 위해 상기 혼합산 조성물을 이용하여 화

학적 식각방법 내지는 전해연마 방법을 이용하여 물리적 결함을 제거하되 이 과정에서 혼합산 조성물의 조성과 함께 식각방법을 적용하는 과정에서의 가열온도와 침적시간을 적절히 조절하는 것이 좋다. 또한, 본 발명에 따른 식각방법을 적용함에 있어서, 가압 성형공정에 의해 나이오븀 금속에 생성된 물리적 결함을 효과적으로 제거하기 위해서는 성형 조건에 따라 식각의 두께를 달리할 수 있으며, 우수한 중이온 가속기의 가속관(Cavity)를 제공하기 위해서는 최종 식각된 나이오븀의 표면이 거친 모양이 없이 매끈한 표면상태가 되도록 식각방법을 적용해야 한다.

[0049] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 식각방법이 적용되는 식각두께(Etching depth)는 나이오븀의 표면으로부터 바람직하게는 25 내지는 350 μm 의 두께로 식각(Etching)되는 것이 유리하고, 더욱 바람직하게는 70 내지는 270 μm 의 두께가 식각되는 것이 좋으며, 가장 바람직하게는 120 내지는 200 μm 두께로 식각되는 것이 좋다. 만일, 화학적 식각방법 내지는 전해연마에 의한 나이오븀의 식각 두께가 25 μm 보다 얇을 경우 나이오븀 금속 표면에 생성된 물리적 결함을 전량 제거할 수 없어 중이온 가속기의 가속관으로 사용할 수 없다는 문제점이 발생하며, 나이오븀의 식각 두께가 350 μm 보다 두꺼울 경우 나이오븀 금속 표면에 생성된 물리적 결함을 전량 제거할 수 있다는 장점을 가질 수 있으나, 식각시간이 장시간 소요되어 기술 경쟁력이 떨어질 수 있을 뿐만 아니라 식각량이 많을수록 가속관의 두께가 얇아져 식각 후 외부의 부주의에 의한 충격이나 외력을 가할 때 가속관이 손상될 확률이 높으며, 고가의 나이오븀의 유실량이 많아 가격 경쟁력이 크게 떨어지는 문제가 있어서 상기 제한한 범위의 두께로 식각하는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기와 같은 적절한 식각 두께로 효율적인 식각을 수행하기 위해서는 상기 혼합산 조성물의 조성은 물론 식각공정 조건으로서 온도와 시간을 적절히 조절하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 상기 유순한 혼합산 조성물을 적용하는 조건에서 나이오븀의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 화학적 식각 방법 내지는 전해연마 방법에 의해 에칭(Etching)하기 위한 바람직한 식각온도는 혼합산의 조성 성분과 조성비율에 따라 달라질 수 있으며, 적절하게는 나이오븀의 식각의 속도가 0.25 $\mu\text{m}/\text{분}$ 내지는 1.85 $\mu\text{m}/\text{분}$ 의 속도로 식각(etching)될 수 있는 온도가 바람직하다. 이를 위하여 식각온도는 2.5~120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 식각하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~85 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 식각하는 것이 유리하고, 가장 바람직하게는 25~45 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 식각하는 것이 유리하다. 만일, 식각온도가 2.5 $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 경우 화학적 식각 내지는 전해연마를 위해 사용되는 혼합산 조성물이 강산이라 할지라도 산(Acid)의 활성에너지가 낮아짐으로 인해 식각률이 미진하여 나이오븀의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 제거하기 어렵거나 불가능한 문제가 있으며, 식각온도가 120 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 온도 상승에 따른 혼합산의 분자 운동이 매우 활발해지므로 인해 급속한 나이오븀의 식각속도가 높아져 짧은 시간에 에칭(Etching)을 할 수 있는 장점이 있으나, 나이오븀의 결정립계가 매우 불규칙하게 식각되고, 나이오븀 금속 표면이 오히려 거친 표면상태가 되므로 중이온 가속기의 가속관으로 사용할 수 없는 문제가 있다. 따라서 상기 온도범위에서 화학적 식각 내지는 전해연마에 의한 식각방법을 적용하는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 나이오븀의 식각을 위한 침적 시간은 나이오븀의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 화학적 식각 방법 내지는 전해연마 방법에 의해 에칭(Etching)하기 위한 혼합산의 조성 및 이에 대한 조성비와 혼합산의 가열온도에 따라 침적시간을 달리할 수 있다. 즉, 본 발명의 침적시간은 상기 혼합산의 식각온도에서 제시한 바와 같이 나이오븀의 식각의 속도가 0.25 ~ 1.85 $\mu\text{m}/\text{분}$ 의 속도로 식각(etching)될 수 있는 침적시간을 유지하는 것이 바람직한 바, 본 발명에 따르면 나이오븀의 침적시간은 10 ~ 150분 범위 내에서 침적시간을 조절하는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명은 상기와 같은 본 발명에 따른 식각방법에 사용되는 중이온 가속관의 나이오븀 식각용 식각액 조성물을 포함한다.

[0053] 본 발명에 따른 나이오븀 표면 식각용 식각액 조성물은 상기한 바와 같이 나이오븀 금속표면을 산화시키기 위한 산화제 물질, 산화나이오븀을 용해하기 위한 불소계의 물질 및 고 식각의 활성도를 높이기 위한 산(Acid)이 혼합되어 있는 혼합산(Mixed acid)의 조성물로 구성된 것을 특징으로 한다.

[0054] 이러한 혼합산 조성물은 상기와 같은 식각방법에 의해 적절한 조건으로 바람직하게 적용하여 매우 용이하게 나이오븀 표면에 대한 식각을 가능하게 하여 중이온 가속관 성형 과정에서 나타난 나이오븀 표면의 결함을 친환경적 방법으로 제거할 수 있는 것이다.

[0055] 본 발명에 따른 바람직한 구현예에 의하면, 상기 식각액 조성물의 가장 바람직한 조성은 상기 예시한 산화제 100중량, 불소계 물질 35~130중량부, 산 25~170 중량부 및 물 50~450중량부를 포함하는 것으로 구성될 수 있다.

- [0056] 상기와 같이 종래의 중이온 가속기의 가속관으로 구성하기 위하여 결함이 없는 초전도체의 나이오븀으로 구성되어야 하나, 일정한 모양이나 형상의 가속관(Cavity)을 구성하기 위하여 나이오븀의 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 제거하기 위하여, 비점(bp, boiling point)이 낮은 질산, 과산화수소 및 강산인 불산이 다량 포함된 혼합산을 사용하고 있어 화학적 식각(Chemical etching)방법이나 전해연마(Electropolishing)의 방법에 의해 나이오븀의 표면에 생성된 물리적 결함을 제거하는 공정 중이나 이를 위한 준비 과정 중 휘발된 산 증기(Acid vapor)에 의해 대형 폭발사고에 의한 인명 및 재산피해의 원인이 될 수 있으며, 인체에 위해를 가할 수 있는 강산을 사용함에 따른 작업자의 인체의 위해성 및 환경 오염성을 가중시킬 수 있다는 커다란 문제점을 가지고 있었으나, 본 발명에 따른 혼합산 조성물을 이용하는 식각방법을 적용하는 경우 비점이 높은 혼합산 조성물을 사용함에 따라 중이온 가속관의 식각 준비과정 중 작업자의 취급이 위험하지 않고, 휘발성 산(acid) 가스의 생성을 최소화할 수 있어 폭발 발생 시 고귀한 인명피해를 막을 수 있으며, 더불어 재산피해를 줄이는데 큰 이점이 있다.
- [0057] 또한, 친환경적인 방법으로 용이하게 식각공정을 수행할 수 있어서 중이온 가속관의 나이오븀 식각은 물론 이와 유사한 다른 나이오븀 성형물의 식각 공정에도 널리 적용할 수 있을 것이다.
- [0058] 이하, 본 발명을 실시예에 의거 더욱 상세하게 설명하겠는바, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 실시 예 1
- [0060] 3 mm 두께의 나이오븀 금속판을 EDM(Electron discharge machining) 장비를 이용하여 1×1 cm 크기로 가공한 에칭시료를 준비하였다. 나이오븀 에칭 시편의 편차가 없는 식각 두께의 분석결과를 취득하기 위하여 각각의 실험 조건에 따라 제조된 혼합산에 대해 3개의 나이오븀 에칭시료를 한 세트로 하였으며, 식각두께는 3시편의 결과를 평균으로 하여 산출하였고, 식각실험을 수행하기 전에 나이오븀 표면에 유기불순물을 제거하기 위하여 나이오븀 시편을 에탄올이 포함된 용기에 넣고 30분간 초음파에 의해 세척한 후 사용하였다.
- [0061] 식각액 조성물 구성은 테프론(Teflon)비이커에 산화제인 삼전순약의 크롬산무수물(CrO₃) 100 g과, 불화물인 불화나트륨 150 g과, 황산 120 g을 측정하고 증류수 100 ml를 조심스럽게 공급한 후 크롬산무수물과 불화나트륨을 교반, 용해하여 휘발성이 전혀 없는 유순한 혼합산 조성물로 제조하였다. 제조된 혼합산 조성물의 온도는 20℃를 유지하였다. 10×10×3 mm의 나이오븀 에칭시편 3개를 시편 홀더(Hoolder)에 장착한 후 제조된 25℃의 혼합산에 침적시키고 1시간 동안 식각하였다. 1시간 동안 식각된 나이오븀의 시편을 수돗물로 헹군 다음 증류수로 최종 세척한 후 100℃의 건조기(Dry oven)에서 완전 건조하여 식각량을 확인하기 위한 분석시료로 사용하였다.
- [0062] 각각의 실험조건에 따라 수행된 나이오븀의 식각 두께를 확인하기 위하여 마이크로미터(Mitutoyo사 DIGIMATIC MICROMETER)로 측정하였으며, 다른 방법으로 각각의 실험조건에 따라 혼합산에 용출된 나이오븀의 이온을 ICP(Jobin Yvon Ultima-C Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)에 의해 정량분석을 한 후 시편의 단위면적과 비중에 해당하는 나이오븀의 식각 두께를 확인하였으며, 제조된 혼합산에 대한 식각 후 나이오븀의 표면을 원자간력현미경(Park Systems XE-120, AFM Products, Atomic Force Microscope)으로 관찰하였다.
- [0063] 실시 예 2
- [0064] 혼합산 조성물의 온도를 40℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0065] 실시 예 3
- [0066] 혼합산 조성물의 온도를 60℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

- [0067] 실시 예 4
- [0068] 혼합산 조성물의 온도를 80 ℃로 유지한 것을 제외하고는 실시 예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0069] 실시 예 5
- [0070] 혼합산 조성물을 준비하기 위해, 테프론(Teflon) 비이커에 산화제인 삼전순약의 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$) 100 g과, 불화물인 불화암모늄(NH_4F) 180 g과, 인산 160 g을 측정하고 증류수 350 ml를 공급한 후 중크롬산칼륨과 불화암모늄을 교반, 용해하여 휘발성이 전혀 없는 유순한 혼합산 조성물을 제조하였다. 이렇게 준비된 혼합산 조성물의 온도를 20 ℃로 유지하였다. 10×10×3 mm의 나이오븀 에칭시편 3개를 시편 홀더(Hoolder)에 장착한 후 제조된 25 ℃의 혼합산 조성물에 침적시키고 1시간 동안 식각하였다. 1시간 동안 식각된 나이오븀의 시편을 수돗물로 행군 다음 증류수로 최종 세척한 후 100 ℃의 건조기(Dry oven)에서 완전 건조하여 식각량을 확인하기 위한 분석시료로 하였다.
- [0071] 실시 예 6
- [0072] 혼합된 산(Acid)의 온도를 40 ℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하였다.
- [0073] 실시 예 7
- [0074] 혼합산 조성물의 온도를 60 ℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하였다.
- [0075] 실시 예 8
- [0076] 혼합산 조성물의 온도를 80 ℃로 유지한 것을 제외하고는 실시 예 5와 동일하게 수행하였다.
- [0077] 실시 예 9
- [0078] 혼합산 조성물을 준비하기 위해, 테프론(Teflon) 비이커에 산화제인 삼전순약의 질산칼륨(KNO_3) 100 g과, 불화물인 불화칼륨(KF) 190 g과, 설펜산(Sulfamic acid) 170 g을 측정하고, 증류수 350 ml를 공급하고, 질산칼륨, 불화칼륨 및 설펜산을 교반, 용해하여 휘발성이 전혀 없는 유순한 혼합산을 제조한 후 혼합산의 온도를 20℃로 유지하였다. 10×10×3 mm의 나이오븀 에칭시편 3개를 시편 홀더(Hoolder)에 장착한 후 제조된 25℃의 혼합산 조성물에 침적시키고 1시간 동안 식각하였다. 1시간 동안 식각된 나이오븀의 시편을 수돗물로 행군 다음 증류수로 최종 세척한 후 100℃의 건조기(Dry oven)에서 완전 건조하여 식각량을 확인하기 위한 분석시료로 하였다.
- [0079] 실시 예 10
- [0080] 혼합산 조성물의 온도를 40 ℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하였다.
- [0081] 실시 예 11
- [0082] 혼합산 조성물의 온도를 60 ℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하였다.
- [0083] 실시 예 12
- [0084] 혼합산 조성물의 온도를 80 ℃로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 수행하였다.
- [0085] 실시 예 13

- [0086] 혼합산 조성물을 준비하기 위해, 테프론(Teflon) 비이커에 산화제인 삼전순약의 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$) 100 g, 황산 100 g, 불화물인 불화칼륨(KF) 100 g과, 불산(Sulfamic acid) 10 ml를 측정하고, 증류수 200 ml를 공급하고, 중크롬산칼륨, 불화칼륨을 교반, 용해하여 휘발성 강산인 불산이 소량 함유한 혼합산 조성물을 제조하였다. 준비된 혼합산 조성물의 온도를 20 ℃로 유지하였다. 10×10×3 mm의 나이오븀 에칭시편 3개를 시편 홀더(Hoolder)에 장착한 후 제조된 25 ℃의 혼합산 조성물에 침적시키고 1시간 동안 식각하였다. 1시간 동안 식각된 나이오븀의 시편을 수돗물로 행군 다음 증류수로 최종 세척한 후 100 ℃의 건조기(Dry oven)에서 완전 건조하여 식각량을 확인하기 위한 분석시료로 하였다.
- [0087] 비교예 1~13
- [0088] 유압 성형공정에 의해 만들어진 나이오븀을 어떠한 표면 처리나 식각 처리를 하지 않은 채 그 자체의 시편을 분석시료로 하였다.
- [0089] 실험예 1
- [0090] 상기와 같은 방법으로 실시예에 따른 혼합산 조성물을 이용하여 나이오븀에 대한 식각을 수행한 경우 중이온 가속기로서의 기능을 발휘할 수 있는지를 확인하기 위하여 유압 성형공정에 의해 만들어진 실제적 가속관을 사용하였다. 가속관 내부를 상기 실시예에 따른 혼합산 조성물을 이용하여 화학적 식각방법을 통해 나이오븀 표면에 생성된 물리적 결합을 제거한 후 열처리를 수행한 다음 가속관의 성능을 확인하였다.
- [0091] 먼저, 혼합산 조성물을 준비 위하여 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$)을 100 중량부로 기준으로 불화암모늄이 150 중량부, 황산이 125 중량부가 되도록 구성하고, 물이 100 중량부의 비율로 구성되도록 하되, 제조된 혼합산 조성물이 가속관 내부로 충분히 채워진 상태에서 연속적으로 순환하는데 어떠한 문제도 발생되지 않도록 캐비티 내부 체적의 2배가 되도록 혼합산 조성물을 제조하였다. 이렇게 준비된 혼합산 조성물을 등온장치에 의해 등온이 유지되도록 하면서 분당 500 ml의 혼합산 조성물이 1시간 동안 캐비티(Cavity) 내부에서 연속적으로 순환이 되도록 제공되는 시스템에 의해 식각공정으로 수행하였으며, 식각공정을 마친 가속관(Cavity)을 수소, 산소 및 그 외의 불순물을 제거하기 위하여 마지막 단계로 600 ℃의 진공로에서 10시간 동안 열처리를 수행한 다음 가속관의 기능성 실험을 수행하였다.
- [0092] 중이온 가속기의 가속관으로서의 기능을 확인하기 위하여 수직실험인 RF cold test를 수행하였다. 먼저 지면에 구멍(Pit)를 만들어서 극저온을 유지하기 위한 크리오스탯(Cryostat)을 설치하고, 크리오스탯 내부에 상기 실시예에 따른 혼합산 조성물에 의해 식각된 나이오븀의 캐비티(Cavity)를 삽입한 후 그 안에 2 내지 4 K의 헬륨(He)을 채운 다음 외부로 연결된 포트(Port)를 이용하여 RF(Radio Frequency)를 인가하여 캐비티의 에너지를 측정하였다.
- [0093] 이때 캐비티의 성능을 평가하기 위하여 품질인자값(Q, Quality factor value)과, 가속자기장(Eacc, Acceleration Electric Field)으로 성능을 확인하였다. 여기에서 Q 값은 캐비티가 주어진 RF(Radio Frequency)에 반응하여 저장(stored) 되는 에너지와 소모(dissipated)되는 에너지의 비로서 Q 값이 높을수록 중이온 가속기의 가속관 성능이 좋다고 설명할 수 있다. 또한 Eacc 값은 빔의 가속을 위해 캐비티에 인가되는 전기장의 값으로서 캐비티의 초전도상태가 파괴되기 전까지 더 높은 전기장 값을 나타낼수록 캐비티의 성능이 우수하다고 설명할 수 있다. 그 결과는 다음 표 2에 나타내었다.
- [0094] 도 1은 식각방법이 적용되는 유압성형공정에 의해 만들어진 실제 나이오븀 성형물로서 화학적 식각을 위한 중이온 가속관(Cavity)의 사진이다. 이러한 가속관에 대한 식각 효과를 실험하기 위해 도 2는 상기 실시예 1~13의 화학적 식각을 위해 준비된 10×10×3mm의 크기로 와이어커팅(Wire cutting)된 나이오븀(Nb) 시편의 사진을 보여주고 있다.
- [0095] 이러한 식각을 수행하기 위한 장치로서 도 3은 상기 실시예 1~13의 화학적 식각에 사용된 식각장치의 사진을 보여주고 있다.
- [0096] 실험예에 따라 식각이 이루어진 후 식각 효과를 확인하게 위해, 도 4는 본 발명에 따른 식각방법이 적용된 나이오븀 금속 표면의 입체적 상태를 확인하기 위한 사진으로서 식각 이전의 결합이 나타난 상태의 원자력간 현미경 사진이다.

[0097] 실험예 2

[0098] 유압 성형공정의 외부 압력으로부터 만들어진 나이오븀 가속관(Cavity)을 식각(Etching)하지 않고, 유압 성형공정에 의해 가공된 그 자체로 나이오븀 시편의 분석 시료로 사용하였다. 그 이외의 실험은 상기 실험예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과는 다음 표 2에 나타내었다.

[0099] 상기 실시예 1~13과 비교예 1~13에 대한 분석 결과는 다음 표 1에 나타냈으며, 비교 예 14 및 실시 예 14의 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

구분	식각두께(μm)		AFM에 의한 Nb의 표면상태
	by micrometer	by ICP	
실시 예 1	87	94	○
실시 예 2	146	150	○
실시 예 3	206	198	●
실시 예 4	234	228	●
실시 예 5	129	136	○
실시 예 6	141	144	●
실시 예 7	164	160	●
실시 예 8	188	194	●
실시 예 9	74	70	○
실시 예 10	109	113	○
실시 예 11	146	142	●
실시 예 12	178	188	●
실시 예 13	144	140	●
비교 예 1~13	0	0	□

●: 매우 매끈함 ○: 매끈함 △: 보통 매끈함 □: 거칠 ■: 매우 거칠

[0100]

표 2

구분	Quality factor(Q)	[Acceleration Electric Field, Eacc](MV/m)
실험예 1	5×10^{11}	26
실험예 2	3×10^{10}	20

[0101]

[0102] 상기 표 1의 비교예 1~13에서와 같이 식각을 하지 않고, 단지 성형공정에 의해 만들어진 나이오븀 자체인 경우가 가공된 나이오븀의 표면상태가 상당히 거칠을 확인할 수 있었으며, 대체적으로 불규칙한 결정입자들이 분포함을 확인할 수 있었다. 이와 같이 성형된 초전도체의 나이오븀을 이용하여 중이온 가속기의 가속관으로 사용하기 위해서는 표면이 거칠거나 결정입계가 불규칙할 경우 중이온 가속기의 가속관으로 사용이 불가능하거나 효율이 급격히 떨어지기 때문에 이를 위한 나이오븀의 식각이 반드시 필요함을 알 수 있었다.

[0103] 또한, 종래의 중이온 가속기의 가속관을 구성하기 위해서 불산(HF)과 같이 비점이 낮은 강산을 사용함에 따라 부주의 내지는 불산의 증기발생에 의한 작업자의 피해를 가할 확률이 매우 높을 뿐만 아니라 인명 피해까지 가져올 수 있으며, 모든 금속의 부식성이 높은 강산임에 따라 종래의 혼합산을 사용할 경우 가속관의 전처리에 필요한 시스템이 내부식성 재질의 사용 및 까다로운 공정에 의해 설비비는 물론 고가의 가공비가 소요된다는 문제점이 있는 반면, 상기 표 1의 실시예 1~13에서와 같이 분 발명에 의한 비점이 매우 높은 분말상의 산화제, 불산염 및 산(Acid)이 함께 섞여 있는 혼합산을 이용할 경우 성형공정에 의해 생성된 물리적 결함을 제거하기 위한 식각방법을 수행할 때 혼합산 조성물의 온도가 상당히 높은 온도를 유지하더라도 혼합산에 포함된 내용물이 비점이 높기 때문에 온도 상승 조건에도 인체에 유해한 성분이 전혀 방출되지 않으면서 일정한 침적시간에 대한 혼합산의 온도변화에 대해 나이오븀이 일정량 식각되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명에 따르면 유순한 혼합산 조성물을 사용함으로 인해 유해성이 없고 친환경적으로 식각방법을 적용할 수 있으면서도, 종래의 비

점이 낮은 혼합산에 의한 나이오븀의 식각 문제를 충분히 극복함을 알 수 있음을 확인하였다.

[0104] 특히, 실시예 13과 같이 혼합산 조성물에 종래와 같이 불산을 사용하더라도 그의 양을 최소화하면서 비점이 높은 분말상의 불화염(Fluoride salts)을 추가로 공급할 경우 충분한 나이오븀의 식각량으로도 안전성이 확보됨을 확인할 수 있었다. 이것은 비점이 낮은 불산이 증발할 경우 불산 이외의 다른 조성 성분들의 비점이 높기 때문에 증발을 억제하거나 방지하는 역할을 제공하여 유순한 혼합산 조성물로 구성할 수 있음을 확인하였다.

[0105] 또한, 상기 실험에 2에서 나타낸 바와 같이, 성형공정에 의해 만들어진 실질적인 가속관(Cavity)를 어떠한 식각 방법을 적용하지 않을 경우 품질인자값(Q, Quality factor value)과, 가속자기장(Eacc, Acceleration Electric Field)값이 낮게 나타남에 따라 중이온 가속기의 가속관으로 사용할 수 없음을 확인하였다. 반면에, 본 발명에 따른 유순한 조건의 혼합산 조성물을 이용하고 바람직한 식각 조건을 적용하는 경우에는 인체의 위해성 및 환경의 오염성을 방지하거나 최소화하면서 품질인자값(Q, Quality factor value)과, 가속자기장(Eacc, Acceleration Electric Field)값이 매우 상승하여 중이온 가속기의 가속관으로서의 이용이 충분함을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0106] 본 발명에 따른 유순한 혼합산 조성물을 이용한 중이온 가속관의 나이오븀 식각방법은 중이온 가속기의 나이오븀 가속관이 성형 과정에서 형성된 표면 결함을 제거하기 위해 적용될 수 있는 바람직한 방법이다.

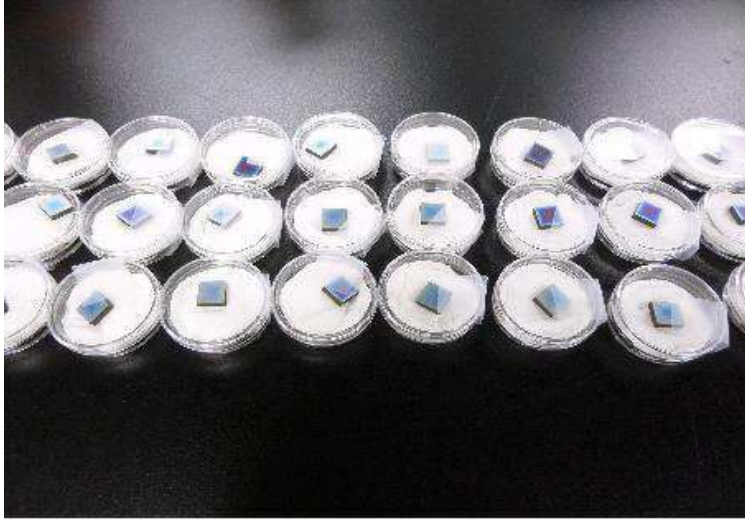
[0107] 이러한 본 발명에 따른 식각방법과 혼합산 조성물은 중이온 가속관의 나이오븀 식각 이외에 유사한 다른 다양한 산업분야에서도 표면의 결함이나 거칠기 개선 등을 위해 나이오븀 식각 공정에 널리 적용될 수 있다.

도면

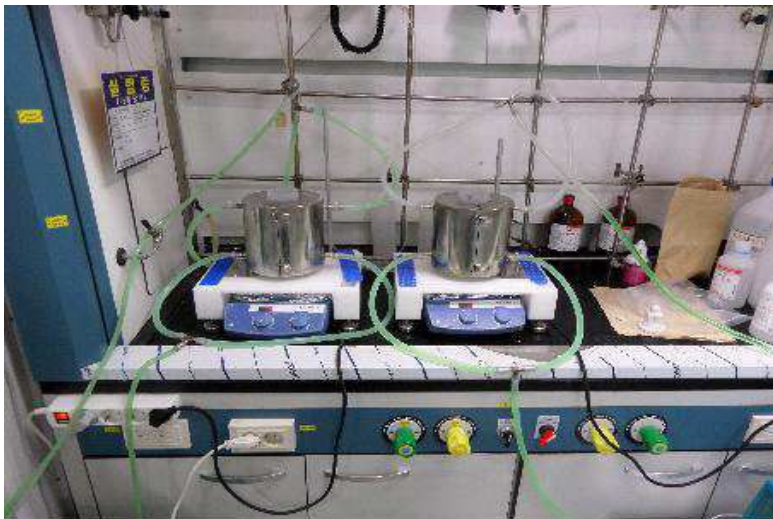
도면1



도면2



도면3



도면4

