(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0138575
(43) 공개일자 2017년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25F 3/02 (2006.01) *C25F 1/00* (2006.01)
C25F 1/02 (2006.01) *C25F 1/04* (2006.01)
C25F 3/00 (2006.01) *C25F 3/08* (2006.01)
C25F 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25F 3/02 (2013.01)
C25F 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7034821(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년11월22일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2017-7009740
원출원일자(국제) 2010년11월22일
심사청구일자 2017년04월19일
(85) 번역문제출일자 2017년12월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/057687
(87) 국제공개번호 WO 2012/071030
국제공개일자 2012년05월31일

(71) 출원인
메트콘, 엘엘씨
미국 펜실베니아 15061 모나카 펜실베니아 에버뉴 1817-비
(72) 발명자
클라스킨, 제임스, 엘.
미국, 콜로라도 80920, 콜로라도 스프링스, 플린트록 테라스 이스트 2020
크리스텐슨, 토마스, 제이.
미국, 콜로라도 80919, 콜로라도 스프링스, 라 벨라자 그로브 1867
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

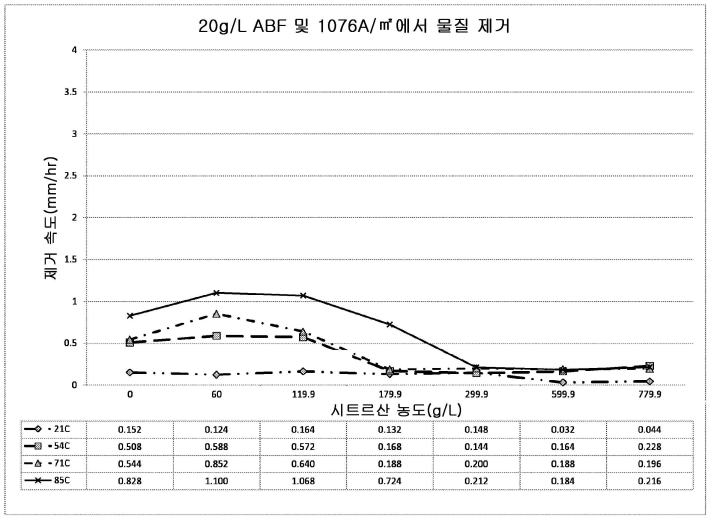
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **전해질 용액 및 전기화학적 표면 개질 방법**

(57) 요 약

약 1.6g/L 내지 약 982g/L 범위의 시트르산 농도 및 유효량의 암모늄 비플루오라이드(ABF)를 포함하며, 실질적으로 강산을 함유하지 않는, 수성 전해질 용액이 개시된다. 비-철 금속 가공물의 표면을 약 300g/L이하 농도의 시트르산 및 약 10g/L이상 농도의 암모늄 비플루오라이드를 포함하며, 약 3.35g/L이하의 강산을 갖는 수성 전해질 용액의 욕에 노출시키는 단계, 상기 욕의 온도를 약 54℃이상으로 조절하는 단계, 상기 가공물을 DC 전원의 애노드에 연결시키고, 상기 DC 전원의 캐소드를 상기 욕 내에 침지시키는 단계, 및 상기 욕에 걸쳐 전류를 인가하는 단계를 포함하는, 비-철 금속 가공물의 표면을 처리하는 방법이 개시된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C25F 1/02 (2013.01)
C25F 1/04 (2013.01)
C25F 3/00 (2013.01)
C25F 3/08 (2013.01)
C25F 7/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

비-철 금속 가공물의 표면을, 약산 및 플루오라이드 염을 포함하며 0 - 3.35g/L의 강산을 갖는 수성 전해질 용액의 욕에 노출시키는 단계;

상기 비-철 금속 가공물을 DC 전원의 제1 전극에 연결시키는 단계;

상기 DC 전원의 제2 전극을 상기 욕과 전기적으로 통하도록 배치하는 단계; 및

상기 욕에 걸쳐 전류를 인가하여 상기 비-철 금속 가공물의 표면으로부터 물질을 제거하는 단계

를 포함하며, 여기서 전류를 욕에 걸쳐 인가하는 동안 상기 표면과 제2 전극 사이에 방해받지 않는 경로가 제공되는, 비-철 금속 가공물의 표면을 처리하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 본 출원과 동시에 제출된, "전해질 용액 및 전해 연마 방법(Electrolyte Solution and Electropolishing Methods)"이라는 발명의 명칭을 가진 공통 소유의 출원에 관한 것이다.

[0003] 상기 용액 및 방법은 비철 금속 부품 및 표면을 전해 연마하는 일반적인 기술분야에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비철 및 반응성 금속, 특히 티타늄 및 티타늄 합금을 위한 균열 조절 및 산화물 제거를 포함하는 전해 연마에 의한 표면 처리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 금속 괴(metal ingot)로부터 완성된 밀 생성물(mill product)로 반응성 금속을 작업할 때에 그리고 완성된 부품 핫 워킹 후에, 또는 티타늄 및 티타늄 합금의 경우에 보통 알파 케이스라 칭하여지며, 이는 금속 산화물의 특정 표면층 물질을 제거하는 것이 요구된다. 이러한 산소-과급 상(oxygen-enriched phase)은 반응성 금속이 공기 또는 산소-함유 대기에서 가열될 경우에 발생한다. 산화물층은 금속의 물질 강도, 피로 강도 및 내식성에 영향을 준다. 그중에 티타늄 및 티타늄 합금은 반응성 금속이며, 이는 약 480℃(900°F)이상의 공기 또는 산화 대기에서 가열될 때마다 산소와 반응하고 부서지기 쉬운 완강한 산화물층(Ti에 대해 TiO_2, Zr에 대해 ZrO_2 등)을 형성함을 의미하며, 특정 합금 및 산화 대기에 따라 달라진다. 산화물층은 용접 결과로서 전형적인 밀 단조(mill forging) 또는 밀 롤링에 필요한 온도로 금속을 가열함으로써 생성되거나, 완성된 부품 단조 또는 핫 부품 성형을 위한 가열에 의해 생성된다. 반응성 금속 산화물 및 알파 케이스는 부서지기 쉬우며, 성형시 통상적으로 벌크 금속 내로 침투하는 일련의 표면 미소균열을 수반하며, 이는 잠재적으로 미성숙 인장 또는 피로 파괴를 일으키고, 표면이 화학적 공격에 대해 보다 민감해 지도록 한다. 따라서, 상기 산화물 또는 알파 케이스층은 어느 후속적인 열간 가공 또는 냉간 가공, 또는 최종 부품 제공 전에 반드시 제거되어야 한다.

[0006] 또한, 티타늄 및 티타늄 합금과 같은 반응성 금속을 주괴로부터 완성된 부품으로 작업할 경우에, 열 및 기계적 공정에 의해 형성된 균열이 제거되는 것이 중요하다. 상술한 바와 같이, 이러한 균열은 알파 케이스 보다 더 깊을 수 있고 벌크 금속에 침투할 수 있다. 반응성 금속은 전형적으로 가열되고, 열 공정되고(예, 단조, 롤링, 드로우, 압출), 냉각되고, 4-8회의 추가 열 공정동안 재가열되어 주괴가 완성된 밀 생성물로 전환된다. 밀 생성물은, 이에 한정하는 것은 아니나, 열 회전 성형(hot spin forming), 고리 롤링(ring rolling), 초소성 성형(superplastic forming) 및 밀폐 다이 성형(closed die forming)을 포함하는 기술을 이용하여 완성된 부품 제조를 위해 종종 다시 가열된다. 매회, 상기 금속은 열 공정 후에 냉각되고, 균열이 표면에 형성되고 가공물 내로 확장된다. 통상적인 공정에서, 이러한 균열은 기계적 제거 또는 강산에서, 전형적으로 HF-HNO_3에서 화학적

밀링을 포함하는 연마에 의해 가공물로부터 균일한 두께층 또는 양의 물질을, 가장 깊은 균열의 바닥이 노출되고 제거될 때까지 제거된다. 이러한 깊이로의 연마 또는 화학적 밀링은 모든 균열이 제거되는 것을 보장하나, 상당한 양의 시간 및 노동이 소요되고, 또한 현저한 고가의 재료 손실을 일으킨다. 이는 균열이 종종 가공물 또는 완성 부품의 두께 또는 직경의 5%이상의 깊이로 가공물 내로 확장되기 때문이다. 하지만, 균열의 제거가 요구되며, 그 이유는 만일 균열이 후속적인 열간 가공 단계 전에 또는 제공되는 완성 부품의 사용 전에 제거되지 않는다면, 균열은 가공물 또는 완성 부품에 퍼지고 괴멸시킬 수 있기 때문이다.

[0008] 화학 및 제조업에서, 전기 분해는 다른 비-자발적 화학 반응을 유도하기 위해 직류(DC)를 사용하는 방법이다. 전해 연마는 금속 부품을 디버링하고 밝고 유연한 표면 마감을 생성하는 것으로 잘 알려진 전기 분해의 응용이다. 전해 연마할 가공물은 전해질 용액의 욕에 담기고, 직류에 적용된다. 가공물은 애노드로 유지되고, 캐소드 연결은 욕 내에서 가공물을 감싸는 하나 이상의 금속 전도체로 이루어진다. 전해 연마는 그 공정을 제어하는 두 상반되는 반응에 의존한다. 제 1 반응은 가공물의 표면으로부터 금속이 이온 형태로 용액 내로 통과하는 동안 일어나는 용해 반응이다. 따라서, 금속은 가공물의 표면으로부터 이온에 의해 제거된다. 다른 반응은 산화물층이 가공물의 표면 상에 형성되는 동안 일어나는 산화 반응이다. 산화물 필름의 형성은 이온 제거 반응의 진행을 제한한다. 이러한 필름은 미세 저하(micro depression)에 비해 두껍고 미세 프로젝션(micro projection)에 비해 얇으며, 전기 저항성이 산화물 필름의 두께에 비례하기 때문에, 금속 용해의 가장 빠른 속도는 미세 프로젝션에서 일어나며, 금속 용해의 가장 느린 속도는 미세 저하에서 일어난다. 따라서, 전해 연마는 이에 상응하는 미세 저하 또는 "밸리(valleys)"에서의 공격 속도에 비해 더 빨리 미세 고점(microscopic high point) 또는 "피크(peaks)"를 선택적으로 제거한다.

[0010] 전기 분해의 또 다른 적용은 전기화학적 기계가공 공정(ECM)에 있다. ECM에서, 고 전류(종종 40,000암페어이상, 제곱미터당 150만 암페어이상의 전류 밀도로 인가됨)가 전극과 금속 가공물 사이를 통과하여 물질 제거를 일으킨다. 전기는 음 하전된 전극 "도구(tool)"(캐소드)로부터 전도성 유체(전해질)를 통해 전도성 가공물(애노드)로 이동한다. 캐소드 도구는 원하는 기계 가공 작업에 순응하도록 형성되고, 애노드 가공물 내로 이동한다. 가압된 전해질은 설정 온도로 기계가공되는 구역 내로 주입된다. 가공물의 물질은 제거되고, 본질적으로 도구 공급 속도에 의해 결정된 속도로 가공물 내로 액화된다. 상기 도구와 가공물 사이의 갭의 거리는 80 내지 800미크론(0.003 내지 0.030인치)의 범위 내로 다양하다. 전자가 갭을 지나감에 따라, 가공물 상의 물질은 용해되고, 도구는 원하는 형상으로 가공물로 형성된다. 전해질 유체는 전해질과 가공물 사이의 반응으로부터 공정시 형성된 금속 수산화물을 휩쓸어 간다. 전기화학적 기계가공 공정이 전해질 용액에 축적되는 금속 복합체에 대해 낮은 내성을 갖기 때문에, 플러싱이 요구된다. 이에 반해, 본 명세서에 나타낸 전해질 용액을 이용한 공정은 전해질 용액에 고농도의 티타늄을 가지더라도 안정하고 효과적으로 유지된다.

[0012] 금속 전해 연마를 위한 전해질 용액은 보통 광산(mineral acid)과 같이 농축된 강산(물에 완전히 분리된)을 함유하는 혼합물이다. 본 명세서에 기재된, 강산은 일반적으로 수성 용액에서 히드로늄 이온(H_3O^+)보다 더 강한 것들로 분류된다. 전해 연마에 일반적으로 사용되는 강산의 예는 황산, 염산, 과염소산 및 질산이며, 약산의 예는 포름산, 아세트산, 부티르산 및 시트르산과 같은 카르복시산 그룹에 있는 것들을 포함한다. 알코올, 아민 또는 카르복시산과 같은 유기 화합물은 가공물 표면의 과도한 에칭을 피하기 위해 용해 에칭 반응을 감속하기 위한 목적으로 강산과 혼합물로 가끔 사용된다. 참조 예, 미국 특허 제 6,610,194호(반응 감속제로서 아세트산의 사용에 대해 기재되어 있음).

[0014] 주로 건강상의 위험 및 사용된 용액의 일회용 폐기물 비용 때문에, 금속 마감욕(metal finishing baths)에서 이러한 강산의 사용을 줄이는 것이 장려된다. 시트르산은 국방부 및 ASTM 기준 모두에 의해 스테인리스강편에 대한 부동화제로서 이전에 승인되었다. 그러나, 이전 연구는 스테인리스강을 부동태화하기 위한 상업용 시트르산 부동화 욕 용액을 이용하는 것으로부터 절감을 보여주거나 정량화하였으나, 현저한 농도의 시트르산이 강산의 농도를 줄여줄 수 있는 적절한 전해질 용액을 찾는 것이 불가능하였다. 예를 들어, "Citric Acid & Pollution Prevention in Passivation & Electropolishing"(2002)라는 발명의 명칭으로 출원된 공개문헌에는, 보다 약한 유기산, 특히 시트르산이 이의 저 비용, 유용성 및 상대적으로 위험이 없는 처리물이므로, 이러한 보다 약한 유

기산, 특히 시트르산의 일부 양의 치환으로, 강 광산의 양을 감소시킬 수 있는 여러 이점에 대해 기재되어 있으나, 최종적으로는 주로 인산과 황산의 혼합물을 포함하는 대체 전해질을 소량의 (시트르산이 아닌) 유기산으로 평가하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 알파 케이스 제거 및 균열 조절은 전형적으로 전해 연마 공정에 의해 치유되지 않는다. 전해 연마 기술분야에 사용되는 전형적인 전해질 용액에서 발견되는 강산 성분은 금속 표면에 수소 이동을 일으키고, 공격적인 비조절된 에칭을 일으키며, 이는 균열을 깊게 만들 수 있다. 강산 성분의 부재하에서, 약산 및 ABF의 용액을 이용한 새로운 전해 연마 욕 화학기술의 개발에 있어서, 본 발명자들은 알파 케이스 제거 및 균열 조절 모두가 전해 연마를 통해 효과적으로 치유될 수 있음을 발견하였다. 결론적으로, 이러한 방법에 적합한 새로운 욕 화학(bath chemistry)을 이용한 전해 연마 공정에 의한 산화물 제거 및 균열 조절 방법이 개시된다.

과제의 해결 수단

[0018] 일 구현으로, 약 0.1중량% 내지 약 59중량%의 카르복시산 및 약 0.1중량% 내지 약 25중량%의 플루오르화 염을 포함하며, 실질적으로 강산이 없는 수성 전해질이 개시된다.

[0020] 다른 구현으로, 약 1.665g/L 내지 약 982g/L의 시트르산 및 약 2g/L 내지 약 360g/L의 플루오르화 염의 암모늄 비플루오라이드를 포함하며, 실질적으로 강산이 없는 수성 전해질이 개시된다.

[0022] 일 구현으로, 비-철 금속 가공물의 표면을 처리하는 방법으로서, 상기 비-철 금속 가공물의 표면을 약 300g/L이하 농도의 시트르산 및 약 10g/L이상 농도의 암모늄 비플루오라이드를 포함하며, 약 3.35g/L이하의 강산을 갖는 수성 전해질 용액의 욕에 노출시키는 단계, 상기 욕의 온도를 약 54℃이상으로 조절하는 단계, 상기 가공물을 DC 전원의 애노드에 연결시키는 단계 및 상기 DC 전원의 캐소드를 상기 욕 내에 침지시키는 단계, 및 상기 욕에 걸쳐 전류를 인가하는 단계를 포함하는, 비-철 금속 가공물의 표면을 처리하는 방법이 개시된다.

[0024] 일 구현으로, 비-철 금속 가공물의 표면에서 균열을 조절하는 방법으로서, 상기 비-철 금속 가공물의 표면을 약 300g/L이하 농도의 시트르산 및 약 10g/L이상 농도의 암모늄 비플루오라이드를 포함하며, 약 3.35g/L이하의 강산을 갖는 수성 전해질 용액의 욕에 노출시키는 단계, 상기 욕의 온도를 약 54℃이상으로 조절하는 단계, DC 전원의 애노드에 상기 가공물을 연결하고 DC 전원의 캐소드를 상기 욕에 침지하는 단계, 및 상기 욕에 걸쳐 제곱 미터 당 약 53.8암페어 미만의 전류를 인가하는 단계를 포함하는, 비-철 금속 가공물의 표면에서 균열을 조절하는 방법이 개시된다.

[0026] 일 구현으로, 비-철 금속 가공물의 표면에서 금속 산화물 제거 방법으로서, 상기 비-철 금속 가공물의 표면을 약 60g/L이하 농도의 시트르산 및 약 60g/L이상 농도의 암모늄 비플루오라이드를 포함하며, 약 3.35g/L이하의 강산을 갖는 수성 전해질 용액의 욕에 노출시키는 단계, 상기 욕의 온도를 약 54℃이상으로 조절하는 단계, DC 전원의 애노드에 상기 가공물을 연결하고 DC 전원의 캐소드를 상기 욕에 침지하는 단계, 및 상기 욕에 걸쳐 제곱 미터 당 약 53.8암페어 미만의 전류를 인가하는 단계를 포함하는, 비-철 금속 가공물의 표면에서 금속 산화물 제거 방법이 개시된다.

[0028] 일 구현으로, 티타늄 또는 티타늄 합금 가공물의 표면으로부터 알파 케이스 제거 방법으로서, 상기 티타늄 또는 티타늄 합금 가공물의 표면을 약 60g/L이하 농도의 시트르산 및 약 60g/L이상 농도의 암모늄 비플루오라이드를 포함하며, 약 3.35g/L이하의 강산을 갖는 수성 전해질 용액의 욕에 노출시키는 단계, 상기 욕의 온도를 약 54℃

이상으로 조절하는 단계, DC 전원의 애노드에 상기 가공물을 연결하고 DC 전원의 캐소드를 상기 욕에 침지하는 단계, 및 상기 욕에 걸쳐 제곱 미터 당 약 53.8암페어 미만의 전류를 인가하는 단계를 포함하는, 티타늄 또는 티타늄 합금 가공물의 표면으로부터 알파 케이스 제거 방법이 개시된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1a-1b는 20g/L의 중저 농도의 암모늄 비플루오라이드를 갖는 수성 전해질 용액에서 다양한 온도에 걸쳐 1076A/㎡의 고 전류 밀도에서 시트르산 농도에 따른 물질 제거 속도 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 2a-2b는 다양한 전류 밀도에 걸쳐, 각각, 대표적인 저온 및 고온에서 120g/L 시트르산을 포함하는 수성 전해질 용액 내의 암모늄 비플루오라이드 농도에 따른 물질 제거 속도를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 2c-2d는 각각, 도 2a-2b에 상응하는 조건하에서 암모늄 비플루오라이드에 따른 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 2e-2f는 85℃의 온도에서 실질적으로 시트르산이 없는 수성 전해질 용액에서 전류 밀도에 따른, 물질 제거 속도 및 표면 마감의 변화를 각각 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 3a-3d는 53.8A/㎡의 전류 밀도 및 각각, 21℃, 54℃, 71℃ 및 85℃의 온도에서 여러 가지 농도의 암모늄 비플루오라이드에 대한 수성 전해질 용액에서 시트르산 농도에 따른 물질 제거 속도를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 4a-4d는 54℃의 온도 및 각각, 10.8A/㎡, 215A/㎡, 538A/㎡ 및 1076A/㎡의 전류 밀도에서 여러 가지 농도의 암모늄 비플루오라이드에 대한 수성 전해질 용액에서 시트르산 농도에 따른 물질 제거 속도를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 4e-4g는 여러 가지 농도의 암모늄 비플루오라이드에 대하여 각각, 120g/L, 600g/L 및 780g/L의 시트르산을 갖는 수성 용액에서 85℃의 온도에서 전류 밀도에 따른 물질 제거 속도를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 4h-4j는 각각, 도 4e-4g에 상응하는 조건하에서 전류 밀도에 따른 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 5a-5b는 다양한 조합의 시트르산과 암모늄 비플루오라이드 농도에서 저온(21℃) 및 고 전류 밀도(538A/㎡)에서, 각각 제거된 물질의 양 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 6a-6b는 다양한 조합의 시트르산과 암모늄 비플루오라이드 농도에서 저온(21℃) 및 고 전류 밀도(1076A/㎡)에서, 각각 제거된 물질의 양 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 7a-7b는 다양한 조합의 시트르산과 암모늄 비플루오라이드 농도에서 고온(85℃) 및 고 전류 밀도(1076A/㎡)에서, 각각 제거된 물질의 양 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 8a-8b는 다양한 조합의 시트르산과 암모늄 비플루오라이드 농도에서 대표적인 고온(85℃) 및 저 전류 밀도(10.8A/㎡)에서, 각각 제거된 물질의 양 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 9a-9b는 다양한 조합의 시트르산과 암모늄 비플루오라이드 농도에서 대표적인 고온(85℃) 및 고 전류 밀도(538A/㎡)에서, 각각 제거된 물질의 양 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 10a-10b는 다양한 조합의 시트르산과 암모늄 비플루오라이드 농도에서 대표적인 중고온(71℃) 및 중 전류 밀도(215A/㎡)에서, 각각 제거된 물질의 양 및 표면 마감의 변화를 나타내는 데이터의 그래프이다.

도 11은 물질의 표면으로부터 가공물로 확장되는 균열을 제거하는 종래 기술의 방법에서 일어나는 시퀀스의 개요도이다.

도 12는 물질의 표면으로부터 가공물로 확장되는 균열을 조절하기 위한 본 명세서에 개시된 전해질을 이용한 방법에서 일어나는 시퀀스의 개요도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이에 한정하는 것은 아니나, 티타늄 및 티타늄 합금을 포함하는 반응성 금속의 표면 처리에 특히 유용한 수성

전해질 용액이 개시된다. 상대적으로 소량의 플루오라이드 염 및 카르복시산이, 실질적으로 광산과 같은 강산의 부재하에서 물에 용해되어 그 용액은 실질적으로 강산을 함유하지 않는다. 이러한 전해질 용액은, 이에 한정하는 것은 아니나, 티타늄 및 티타늄 합금을 포함하는 반응성 금속의 표면 처리용 전해욕에서, 전형적으로 강산을 사용하며 전해질 용액에서 물의 양은 절대 최소로 유지되는 것을 요구하는 이전 시도들로부터 주목할만한 출발이다.

[0033] 플루오라이드 염은 상기 용액에 플루오라이드 이온 공급원을 제공하며, 이에 한정하는 것은 아니나, 암모늄 비플루오라이드, NH_4HF_2(이하 "ABF"라고 약칭하기도 함)일 수 있다. 이론으로 한정하려는 것은 아니나, 카르복시산은 처리할 반응성 금속 표면상의 플루오라이드 이온 공격을 완화하는 것으로 믿어지며, 이에 한정하는 것은 아니나 시트르산일 수 있다. 미량의 강산이 존재할지라도 어떠한 양의 강산 또는 광산이 상기 용액에 의도적으로 첨가되지 않는다. 본 명세서에 사용된, 용어 "실질적으로 부재하에서(substantially in the absence of)" 및 "실질적으로 함유하지 않는(substantially free of)"은 약 3.35g/L이하, 바람직하게 약 1g/L이하, 그리고 보다 바람직하게 약 0.35g/L미만 농도의 강산을 칭하는 것으로 사용된다.

[0035] 상업적으로 순수한(CP) 티타늄의 시험재가 시트르산 60g/L 및 ABF 10g/L을 포함하는 수용액의 욕에 54℃에서 침지되고, 전류가 583A/㎡로 인가되었다. 이러한 용액에 15분간 노출된 밀-표면(mill-surface) 티타늄 스트립(0.52㎛ 표면 거칠기)로부터 잘려진 시험재는 균일하게 평활하였고(0.45㎛ 표면 거칠기) 외관적으로 반사적이었다. 그 다음, 소량의 42° Be HNO_3(질산)을 점진적으로 첨가하고, 그 제조된 시험재를 표면 변화가 검출될 때까지 반복적으로 처리하였다. 상기 시험재는 질산 농도가 3.35g/L에 이를 때까지 매회의 질산 첨가 후에 상기 공정에 의해 영향받지 않았으며, 이 시점에서 상기 시험 패널은 0.65 내지 2.9㎛ 범위 및 그이상의 표면 거칠기를 갖는 시험재의 주변에 불규칙적인 공격을 갖는 피팅(pitting) 및 스폴링(spalling)을 포함하는 불균일한 미용적 외관을 나타내었다. 질산은 히드로늄 이온보다 많이 높지 않은 해리 상수를 갖는 경계선상의 강산인 것으로 간주된다. 따라서, 질산과 동일하거나 더 높은 해리 상수를 갖는 다른 보다 강한 산에 대해서, 유사한 전해질 용액은 약 3.35g/L미만의 강산의 농도에서 조절된 물질 제거 및 마이크로폴리싱에 유사하게 효과적일 것으로 예측된다. 그러나, 다른 농도의 시트르산 및 ABF를 가지며, 다른 비율의 시트르산 및 ABF 농도를 갖는 본 명세서에 개시된 다른 전해질 용액은 특정 강산뿐만 아니라 온도 및 전류 밀도와 같은 작동 파라미터에 따라 강산의 존재에 대해 보다 낮은 내성을 가질 수 있는 것으로 예측된다. 따라서, 수성 전해질 용액을 광범위한 범위의 온도 및 전류 밀도 내에서 광범위한 범위의 시트르산 및 ABF 농도에 걸쳐 물질 제거 및 표면 마감 개선에 효과적으로 사용할 수 있도록 약 1g/L이하의 강산, 바람직하게 약 0.35g/L이하의 강산이 존재해야 한다.

[0037] 광범위한 전해연마 시험을 다양한 화학 농도, 전류 밀도 및 온도를 사용하여 티타늄 및 티타늄 합금 샘플에서 수행하였다. 구체적으로, 시험은 벌크 금속을 제거하고, 시트 금속 제품상의 표면 마감을 저 물질 제거 속도로 개선 또는 정제하고, 그리고/또는 금속 표면을 마이크로폴리싱하여 매우 낮은 물질 제거 속도로 매우 미세한 표면 마감이 이루어지는 다양한 용액 및 방법들의 능력을 측정하기 위해 "클린(clean)" 밀 제품(mill products)(ASTM(American Society for Testing and Materials) 또는 AMS(Aerospace Material Specification)에 부합하는 전형적인 밀 제조사의 처음에 배달되었을 때와 동일한 상태("as delivered" condition))에서 수행하였다. 또한, 대부분의 시험을 티타늄 및 티타늄 합금에 중점을 두었으나, 시험은 또한 동일한 용액 및 방법들이 보다 일반적으로 다수의 비철 금속을 처리하는데 적용가능함을 보여주었다. 예를 들어, 티타늄 및 티타늄 합금에 부가적으로, 이에 한정하는 것은 아니나, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 알루미늄, 바나듐, 니오븀, 구리, 몰리브데늄, 아연 및 니켈을 포함하는 금속에서 우수한 결과를 얻었다. 또한, 티타늄-몰리브데늄, 티타늄-알루미늄-바나듐, 티타늄-알루미늄-니오븀, 티타늄-니켈(Nitinol®), 티타늄-크롬(Ti 17®), Waspaloy 및 Inconel®(니켈계 합금)과 같은 합금이 또한 긍정적으로 처리되었다.

[0039] 시트르산 및 암모늄 비플루오라이드를 함유하는 전해질 용액은 놀랍게도 두 성분의 희석된 농도에서 비철 금속 및 금속 합금을 에칭하는데 효과적인 것으로 입증되었다. 이러한 상황에서, 에칭은 실질적으로 균일한 표면 제거를 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 표면 마감의 개선은 광범위한 범위의 시트르산 및 암모늄 비플루오라이드 농도 모두에 걸쳐 나타났다. 물을 함유한 포화점까지의 어떠한 시트르산 농도(표준 온도 및 압력에서 59중

량% 또는 약 982g/L의 수용액)가 사용될 수 있으나, 물질 제거 속도가 극적으로 줄어들고, 물질 표면의 마이크로폴리싱이 증가되는, 암모늄 비플루오라이드의 해리에 의해 생성되는 플루오라이드 이온의 에칭 효과를 시트르산이 충분히 완화하는 시트르산 농도와 암모늄 비플루오라이드 농도 간의 상관성이 있는 것으로 보인다. 에칭 및 마이크로폴리싱 모두에 대해, 3.6중량% 또는 약 60g/L의 용액 정도로 낮은 시트르산 농도의 양을 갖는 여러 혼합물은, 최대 약 36중량% 또는 약 600g/L의 용액을 포함하는 양을 훨씬 넘는 시트르산의 농도와 비교할만한 티타늄에서의 에칭 속도 및 표면 마이크로폴리싱 결과가 나타났다. 따라서, 이러한 용액에서, 에칭 속도는 시트르산의 농도 보다는 ABF의 농도에 의해 분명히 보다 직접적으로 영향을 받는다. 효과적인 에칭 및 마이크로폴리싱은 약 1중량% 미만 또는 15g/L 미만의 용액의 상당히 낮은 시트르산 농도에서 나타났다. 그러나, 심지어 가장 소량의 플루오라이드가 존재하여도 일부 금속 제거가 일어나기에 충분한 것으로 보인다.

[0041] 에칭 속도는 약 600g/L이상의 시트르산 농도에서 실질적으로 저하된다. 그러나, 이러한 고농도의 시트르산에서, 적어도 고 전류 밀도를 완화하는 경우에, 표면 마감 결과는 향상되고, 한편 에칭 속도는 저하된다. 따라서, 직류가 인가될 경우에, 보다 희석된 시트르산 혼합물은 표면 물질 제거의 속도를 더 높일 수 있으며, 한편 약 42중량% 또는 약 780g/L의 용액 정도로 높은, 보다 높은 농도의 시트르산 혼합물은 보다 낮은 농도의 시트르산 혼합물로 마감된 조각에 비하여 균일하고 우수한 입자로, 그리고 코로나 효과가 없이 보다 매끄럽고 보다 광택이 있는 마감을 제공한다.

[0043] 고 조절된 금속 제거는 본 명세서에 기재된 욕 용액 및 방법을 이용하여 달성될 수 있다. 구체적으로, 조절 수준은 벌크 금속이 0.0001 인치 정도로 작은 두께 내지 0.5000 인치 정도로 큰 두께로 제거될 수 있는 정도로 매우 우수하다. 이러한 우수한 조절은 시트르산과 ABF 농도의 조합, 온도, 및 전류 밀도를 조절함으로써, 뿐만 아니라 직류의 인가 기간 및 주기적인 인가를 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 제거는 일반적으로 가공물의 모든 표면에 균일하게 수행되거나, 밀 제품 또는 제조된 부품의 특정 선택된 표면상에서만 선택적으로 적용될 수 있다. 제거의 조절은 이에 한정하는 것은 아니나, 온도, 출력 밀도, 동력 사이클, ABF 농도 및 시트르산 농도를 포함하는 여러 파라미터를 미세하게 튜닝함으로써 달성된다. 그럼에도 불구하고, 시트르산과 ABF의 농도를 특정 바람직한 범위 내로 유지함으로써, 고 수준의 마이크로폴리싱이 또한 예측되는 바와는 달리 고온에서 달성될 수 있다.

[0045] 제거 속도는 DC 전원이 적용되는 방식에 따라 달라진다. 예측되는 바와는 달리, 제거 속도는 연속적으로 적용되는 DC 전원과 반비례하는 것으로 보이며, 연속적으로 적용될 경우에, DC 출력 밀도 증가는 제거 속도를 감소시킨다. 그러나, DC 전원을 순환시킴으로써, 제거 속도는 앞당겨질 수 있다. 결론적으로, 현저한 물질 제거 속도가 원하여질 경우에, DC 전원은 처리 작동 내내 오프에서 온으로 순환된다. 반대로, 제거 속도의 미세한 조절이 원하여질 경우에, DC 전원이 연속적으로 적용된다.

[0047] 이론으로 규정하고자 하는 것은 아니나, 제거는 금속 표면에 형성된 산화물층의 두께에 비례하여 느려지고, 보다 높은 인가 DC 전원은 금속의 플루오라이드 이온 공격에 대한 배리어로 작용할 수 있는 금속 표면에서 보다 높은 산화를 일으키는 것으로 생각된다. 따라서, DC 전원을 미리 정해진 속도로 온 및 오프로 순환시키는 것은 이러한 산소 배리어를 극복할 수 있게 하거나, 두꺼운 산화물이 표면을 주기적으로 부서뜨리도록 조장되는 메커니즘을 생성한다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 욕 온도, 인가 전압, 시트르산 농도 및 암모늄 비플루오라이드 농도, 전해질의 작동 파라미터를 변화시키는 것은 유익한 결과, 즉, 고 조절된 벌크 금속 제거 및 마이크로폴리싱을 특정 적용에 맞추는 능력을 제공한다. 또한, 작동 컨디션을 주어진 공정 셋트의 작동 파라미터 내에서 변화시키는 것은 금속 제거 및 표면 마감의 미세한-튜닝 조절에 대한 능력을 변화시키고 증가시킬 수 있다.

[0049] 예를 들어, 도 8a 및 9a는 85℃, 300g/L 시트르산, 10g/L 암모늄 비플루오라이드에서, 전류 밀도가 10.8A/㎡에서 538A/㎡으로 증가함에 따라 물질 제거 속도가 증가함을 보여준다. 이와 함께, 도 8b 및 9b는 동일한 조건에서, 전류 밀도가 10.8A/㎡에서 538A/㎡으로 증가한 경우에 표면 마감이 감퇴함을 보여준다. 이러한 두 전류 밀도 사이로 DC 전원 장치를 순환시킴으로써, 전체 공정에 대한 전류 밀도중 어느 하나의 단독으로 수행한 경우에 비해 더 우수한 최종적인 결과가 달성될 수 있다. 특히, 특정 양의 물질을 제거하기 위한 공정 시간은 10.8A/

m^2에서 단독으로 수행한 경우와 비교하여 감소될 수 있다. 또한, 보다 낮은 전류 밀도의 평활 작용 때문에, 최종 제품의 전체 표면 마감은 538A/m^2에서 단독으로 처리하여 얻어진 것보다 더 우수하다. 따라서, (전류 밀도에서 나타난 바와 같이) 2이상의 전원 설정의 순환은 향상된 표면 및 정밀한 벌크 금속 제거 모두의 호평적인 결과를 가능하게 하며, 그 공정은 표면 증진 또는 벌크 금속 제거의 어느 단독을 위한 개별 공정 보다 더 적은 총 시간을 필요로 한다.

[0051] 듀티 사이클을 변화시키는 것에 부가적으로, 전력은 전해질 용액 및 가공물에 걸쳐 적용될 수 있으며, 최종적인 표면 마감을 희생하지 않고 처리 속도에 대한 부가적인 유익한 결과 및/또는 증진을 생성하기 위해 이에 한정하는 것은 아니나, 반파장, 정류 전파, 구형파 및 다른 중간 정류를 포함하는 DC 전원으로부터 이용가능한 다양한 파형일 수 있다. 50kHz 내지 1MHz 정도로 빠른 또는 15 내지 90분 사이클 정도로 느린 DC 스위칭 속도가 처리될 표면, 가공물의 질량 및 가공물의 특정 표면 조건에 따라 유익할 수 있다. 또한, DC 스위칭 사이클 자체는 최적으로 그 자신의 사이클을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 매우 거친 초기 표면 마감을 갖는 큰 질량의 가공물은 초기에 느린 스위칭 사이클, 그 다음 물질이 제거되고 표면 마감이 향상됨에 따라 증가된 빈도의 스위칭 사이클에 의해 가장 최대값으로 유익할 수 있다.

[0053] 본 명세서에 기재된 타입의 전해질 욕을 시험한 결과, 전해연마는 금속 표면 내의 수소 농도를 증가시키지 않고 특정 구현에서 일어나며, 일부 경우에 수소 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 물질 표면에서의 산소 배리어는 수소가 금속 매트릭스로 이동하지 못하게 하는데 중요한 역할을 할 수 있다. 데이터는 이러한 산소 배리어가 또한 금속 표면으로부터 수소를 제거함으로써 존재할 수 있음을 제시한다. 보다 높은 플루오라이드 이온 농도는 제거 속도를 더 빠르게 하지만, 금속 매트릭스에 대한 수소 흡착에 대해 알려지지 않은 영향을 갖는다. 보다 높은 시트르산 농도는 제거 속도를 느리게 하고, 전해연마 동안에 보다 높은 전력 밀도를 요구하는 경향이 있을 뿐만 아니라 표면에 '평활(smoothing)' 또는 '광택(luster)'을 더하는 작용을 한다.

[0055] 금속 제품을 마감하고 그리고/또는 산세척하는 종래 기술의 용액과 비교하여, ABF와 시트르산의 수성 전해질 용액을 이용하여 여러 이점이 얻어진다. 개시된 전해질 용액은 달성하고자 하는 마감 게이지를 정밀하게 조절가능하게 한다. 통상적인 생산 합금 평판 제품(시트 및 플레이트)의 마감은 마감 게이지에 미세 그라인딩 미디어(fine grinding media)를 이용하고, 전형적으로 그 다음, 플루오르화 수소산(HF) 및 질산(HNO_3)을 포함하는 산욕(acid bath)에서 "린스 산세척(rinse pickling)"하여 잔류 그라인딩 물질, 그라운드-인 스메어드 금속(ground-in smeared metal) 및 표면이상을 제거하는 다단계 그라인딩을 포함한다. HF-HNO_3 산 세척은 발열성이며, 이에 따라 조절하기 어렵고, 종종 금속이 치수 아래에 있게 되어, 금속의 보다 높은 스크랩 속도 또는 보다 낮은 값의 리퍼포징을 일으킨다. 본 발명의 전해질 용액을 이용함으로써, 린스 산세척에 필요로 할 수 있는 전형적인 2차 및 3차 그라인드가 생략될 수 있다. 기존의 그라인딩 및 산세척으로는 달성될 수 없는 정밀 설정된 마감 게이지가 달성될 수 있다. 또한, 본 발명의 전해질 용액은 처리될 부분에 응력을 도입하지 않는다. 이와 대조적으로, 어떠한 기계적 그라인딩 공정은 현저한 표면 응력을 부여하며, 이는 물질의 일부 퍼센트가 전형적인 또는 고객 약정 평면 사양에 부합하지 못하게 한다.

[0057] HF-HNO_3 산 세척을 이용한 전형적인 공정은 수소를 표적 물질 내로 충전시키고, 이는 물질의 취화를 억제하기 위해 비용이 드는 진공 탈가스에 의해 종종 제거되어야 한다. Ti-6Al-4V의 전형적인 밀 생산 실제 크기 시트 상에 그리고 CP 티타늄, 6Al-4V 티타늄 및 니켈계 합금 718의 시편 상에 시트르산 및 ABF를 함유하는 수성 전해질 욕을 이용하여 수행된 시험은, 통상적인 강산 세척 용액에 노출된 시료와 비교하여 감소된 수소 침투 결과를 나타내었다. 특히, 전형적으로 강산 세척에 의해 달성되는 것과 동일한 알파-케이스 프리, 클린 표면 마감 결과를 달성하기 위해 Ti-6Al-4V 및 CP 티타늄 처리가, 암모늄 비플루오라이드 및 시트르산을 포함하는 수성 전해질 용액 조성물, 다양한 범위의 온도 및 전류 밀도 조건을 이용한 경우에 수소가 가공물의 물질 내로 충전되지 않았으며, 다수의 이러한 작동 조건에서, 수소는 실제로 상기 물질에서 빠져나온 것으로 확인되었다. 모든 금속 및 합금에 대해서, 시험은 바람직한 작동 범위를 개량하는 것으로 진행하였으며, 결과는 지금까지 최적이 아닌 조건하에서도, 강산 세척욕을 이용한 동일한 작동 조건하에서 충전된 것에 비해 보다 적은 수소가 물질 내로 충전되는 것으로 일관적으로 나타났다. 일반적으로, 보다 낮은 농도의 암모늄 비플루오라이드는 전해질 용액에

노출된 물질로부터 보다 많은 수소 제거를 형성하거나 상기 물질 내로 보다 적은 수소 침투가 일어나도록 한다.

[0059] **고 조절된 금속 제거, 표면 마감 및 마이크로폴리싱**

[0060] 부품의 마이크로폴리싱 또는 마이크로스무딩, 특히 이미 상대적으로 평활한 표면의 마이크로스무딩이 수동 또는 기계 폴리싱과 비교하여 더 우수한 정밀성으로 본 발명의 용액 및 방법을 이용하여 달성될 수 있다. 현재의 기계적 방법에 내재하는 문제인, 표적 가공물 또는 물질에서 유해한 잔류 응력을 발생시키지 않고, 그리고 가공물에서 금속의 스메어링없이, 마이크로폴리싱이 일어난다. 또한, 인간 변동성을 제거함으로써, 결과적으로 형성되는 연마의 수준은 특이적이고 재현가능하다. 또한, 본 발명의 전해질 용액을 이용하여 기존 방법에 비해 비용 절감이 이루어질 수 있다.

[0062] 시험시, 마이크로폴리싱에 대한 우수한 결과가 고농도의 시트르산, 저 내지 중 농도의 ABF, 고온 및 고 DC 전류 밀도에서 획득되었으며, 이는 연속적으로 또는 주기적으로 인가될 수 있었다. 그러나, DC 전류 밀도는 처리될 합금에 기초하여 조절되어야 한다. 알루미늄-함유 티타늄 합금(일반적인 Ti-6Al-4V 합금을 포함하는, 전형적으로 알파-베타 야금의 합금)은 40볼트를 초과하는 인가 DC 전압에서 광택을 잃는 경향이 있다. 그러나, 이러한 금속에 대해, 약 40볼트에서 전압을 캐핑하고, 보다 높은 전류(즉, 보다 높은 전류 밀도를 달성하기 위해)를 인가하는 것은 그 물질로 하여금 다시 광택이 생기도록 할 수 있다. 이론으로 규정하려는 것은 아니나, 이는 알파 안정화 요소의 결과일 수 있으며, (Ti-6Al-4V를 포함하는) 대부분의 알파-베타 합금의 경우에 이는 연마되기보다는 Al_2O_3로의 알루미늄 양극산화이다. 또한, 그러나, 티타늄-몰리브데늄(모두 베타상 야금) 및 상업적으로 순수한(CP) 티타늄(모두 알파상)은 유사한 상한 전압으로 명확히 한정하지 않고 DC 전류 밀도 증가로 더 밝아진다. 특히, 다른 금속에 있어서, 예를 들어, 니켈계 합금 718에 대해 적어도 150볼트까지의 보다 높은 전압이 사용되어 본 발명의 전해질 용액을 이용하여 전해연마, 마이크로폴리싱 및 표면 처리시 유익한 결과를 생성하는 것으로 발견되었다.

[0064] 본 명세서에 개시된 용액 및 방법은 기계 가공된 금속 부품 상에서, 특히, 기계 가공된 부분이 티타늄 및 니켈계 합금과 같은 금속을 기계 가공하는데 어렵게 제조되는 경우에, 버(burrs)를 우선적으로 가공함으로써 기계 가공된 부분을 데버링하는데 사용될 수 있다. 당해 기술분야의 현 상태에 있어서, 기계 가공된 부품의 데버링은 전형적으로 수동 작업으로 수행되므로, 인적 과오 및 인적 불일치와 관련된 다수의 문제들로부터 시달리고 있다. 본 발명의 용액을 이용한 시험은, 전기화학 전지에서 시트르산의 저항성에 기인하여 데버링이 시트르산 농도가 낮을 때 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 그리고 ABF에서 플루오라이드 이온이 높을 때 가장 우수하였다. 또한, 유사한 용액이 표면 불순물을 제거하는데 사용될 수 있으며, 또는 $HF-HNO_3$ 욕으로 강산 세척을 이용하여 다르게 수행될 수 있는 것과 같이 기계 가공 후 가공물을 세척하는데 사용될 수 있다.

[0066] 비철 및 특히 반응성 금속은 상기한 바와 같이 광범위한 범위의 희석된 시트르산 혼합물에서 화학적 에칭의 유효 속도를 입증한다. 이는 특정 비철 금속 가공물에 대한 마감 공정의 주문 제작을 가능하게 하며, 이는 선택적으로 피크 영역을 감소시키기 위해 전해 연마를 시작하기 전에 표면 금속의 일부를 제거하고 반응하도록 전류를 인가하기 전에 욕에서 선택된 체류 시간을 포함할 수 있다.

[0068] 시트르산계 전해질은 전해 연마 전해질에 일반적으로 사용되는 강산과 비교하여 시트르산의 상당히 낮은 해리 상수에 일부 기인하여 통상적인 전해 연마 혼합물 보다 상당히 낮은 점도를 갖는다. 물질 수송시 보다 낮은 점도의 산 및 보다 낮은 전기 저항성으로 통상적인 전해 연마에 비해 보다 낮은 전압이 사용될 수 있다. 최종적으로 획득된 전해 연마 마감은 실질적으로 사용된 전해질의 점도 및 저항성에 의해 영향을 받는다. 가장 우수한(고 마이크로폴리싱된) 표면 마감은 고 전해 연마 전압(이에 따라 중 내지 고 전류 밀도)과 함께 고 저항성 전해질 용액을 이용하여 달성될 수 있다. 또한, 다소 보다 높은 전도성인(덜 높게 저항적인) 전해질 용액이 사용될 경우에, 우수한 마이크로폴리싱이 여전히 고 전압 및 고 전류 밀도에서 달성될 수 있다.

[0070] 이에 상응하는 이득이 전기화학 기계 가공에 적용되는 것으로 후속된다. 구체적으로, 본 명세서에 기재된 조성물을 갖는 전해질 욕은 실질적인 환경적 이득 및 비용적 이득으로 통상적인 전기화학 기계 가공 및/또는 산세척 용액 대신에 효과적으로 사용될 수 있다. 본 명세서에 개시된 전해질 용액은 본질적으로 강산을 함유하고 있지 않기 때문에, 위험한 폐기물 처리 및 취급의 문제가 최소화된다. 또한, 요구되는 전류 밀도는 통상적인 전기화학 기계 가공에 요구되는 것보다 상당히 적다.

[0072] 일반적으로, 암모늄 비플루오라이드의 농도 증가는 전해질 용액의 전기 저항성을 감소시키며(즉, 암모늄 비플루오라이드는 전해질 용액의 전기 전도성을 증가시킴), 한편으로, 시트르산의 존재 또는 암모늄 비플루오라이드의 농도에 대한 시트르산의 농도 증가는 전기 저항성에 대한 암모늄 비플루오라이드의 효과를 완화한다. 즉, 마이크로폴리싱을 촉진하도록 전해질 용액의 전기 저항성을 고 수준으로 유지하기 위해서는, 암모늄 비플루오라이드 농도를 낮게 유지하거나 보다 높은 농도의 시트르산과 함께 보다 높은 농도의 암모늄 비플루오라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 암모늄 비플루오라이드의 농도 및 암모늄 비플루오라이드 및 시트르산의 상대적인 농도를 변화시킴으로써, 전해질 용액의 전기 저항성은 유익하게 조절되어 가공물 표면의 마이크로폴리싱의 원하는 수준을 달성할 수 있다.

[0074] 본 명세서에 개시된 방법에 있어서, 캐소드에 대한 가공물(애노드)의 근접성은 통상적인 전해 연마 또는 전기화학적 기계 가공과는 달리 정밀할 필요는 없다. 성공적인 공정은 가공물로부터 약 0.1-15㎝의 범위 내에서 캐소드에서 일어난다. 캐소드와 애노드 가공물 사이의 최대 거리에 대한 실제 한계는 욕 크기, 가공물 크기 및 전해질 용액의 전기 저항성을 포함하여 대부분 상업적으로 유래한다. 전기화학 기계 가공에 의해 요구되는 것보다 총 전류 밀도가 보다 낮고, 종종 상당히 낮기 때문에, 보다 큰 가공물 대 캐소드 거리를 사용하는 것이 가능하고, 이에 따라 전원 용량을 간단히 증가시키는 것이 가능하다. 더욱이, 본 명세서에 개시된 보다 낮은 점도의 전해질 용액은 고 조절된 벌크 금속 제거, 표면 마감 및 마이크로폴리싱을 가능하게 하기 때문에, 동일한 용액은 또한 전기화학적 기계 가공시 효과적인 것으로 기대된다.

[0076] 금속 가공물의 전해 연마는 가공물 및 적어도 하나의 캐소드를 전해질 용액의 욕에 노출시키고, 애노드에 가공물을 연결함으로써 수행된다. 전해질 용액은 약 0.1중량% 내지 약 59중량%의 범위로 카르복시산의 양을 포함한다. 전해질 용액은 또한 알칼리 금속 플루오라이드, 알칼리토 금속 플루오라이드, 실리케이트 에칭 화합물 및/또는 이의 혼합물로부터 선택된 플루오라이드 염을 약 0.1중량% 내지 약 25중량%로 포함할 수 있다. 전류는 가공물에 연결된 적어도 하나의 애노드와 가공물의 표면으로부터 금속을 제거하기 위해 욕에 침지된 캐소드 사이의 전원으로부터 인가된다. 전류는 약 0.6밀리볼트 직류(mVDC) 내지 약 100볼트 직류(VDC) 범위의 전압으로 인가된다. 시트르산이 바람직한 카르복시산이나, 이에 한정하는 것은 아니지만 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프론산, 에난트산, 카프릴산, 펠라곤산, 카프르산, 라우르산, 팔미트산 및 스테아르산을 포함하는 다른 카르복시산이 사용될 수 있다. ABF가 바람직한 플루오라이드 염이다.

[0078] 다른 견지의 전해 연마 방법으로, 전류는 약 0.6VDC 내지 약 150VDC의 전압으로 인가된다. 전류는 약 255,000A/㎡(암페어 퍼 제곱미터)(대략 24,000암페어 퍼 제곱피트)이하의 전류 밀도로 인가될 수 있으며, 여기서 분모는 가공물의 총 유효 표면적을 나타낸다. 니켈계 합금과 같은 일부 비철 금속에 대하여, 약 5,000A/㎡(대략 450A/ft^2)까지 그리고 이를 포함하는 전류 밀도가 사용될 수 있으며, 그리고 티타늄 및 티타늄 합금에 대하여, 약 1 내지 약 1100A/㎡(대략 0.1 내지 100A/ft^2)의 전류 밀도가 바람직하다. 전해질 용액을 이용한 전해 연마 공정은 예를 들어, 약 2℃ 내지 약 98℃의 온도에서, 바람직하게 약 21℃ 내지 약 85℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0080] 실제로, 물질은 분당 약 0.0001인치(0.00254㎜) 내지 약 0.01인치(0.254㎜)의 속도로 금속 기질로부터 제거될 수 있다. 하기 실시예는 농도 및 작동 조건 변화시 전해질의 효과를 보여준다.

[0082] 실시예 1: 상업적으로 순수한 티타늄의 에칭

[0083]

[0084] 대략, 중량%로, 물 56%, 시트르산 43%(716g/L) 및 암모늄 비플루오라이드 1%(15.1g/L)로 본질적으로 구성되고 185°F(85℃)에서 수행되는 전해질에서, 상업적으로 순수한 티타늄 플레이트 샘플을 물질의 표면 마감을 향상시키기 위해(즉, 밀-스탠다드 마감을 더욱 평활하게 하기 위해) 처리하였다. 상기 물질은 약 160마이크로인치의 표면 마감에서 시작하였으며, 그리고 처리 후에, 표면 마감은 50마이크로인치의 최종 판독으로 90마이크로인치 감소하였으며, 또는 약 69%의 향상을 나타내었다. 30분간 수행한 처리는 0.0178인치의 물질 두께 감소를 이끌었다.

[0086] 다수의 최종 사용 적용에 티타늄 플레이트 제품의 중요한 특징인 냉간 성형성은 제품의 표면 마감에 상당히 의존한다. 본 명세서에 개시된 전기화학 공정의 구현을 이용하여, 물질 표면 마감 향상은 통상적인 그라인딩 및 산세척 방법에 비해 더 저렴한 비용으로 달성될 수 있다. 개시된 용액 및 방법들의 구현을 이용하여 획득되는 마감은 통상적인 방법 보다 더 높은 정도로 플레이트 제품의 냉간 성형성을 향상시키는 것으로 입증되었다.

[0088] 실시예 2: 6Al-4V 시편의 에칭

[0090] 하기 실시예는 52mm x 76mm 치수의 6Al-4V 티타늄 합금 시트 스톡 시편 상에서 처리하였다. 전해질은 다양한 농도 및 온도의 물(H_2O), 시트르산(CA) 및 암모늄 비플루오라이드(ABF)로 구성되었다. 결과 관찰 및 판독을 하기 표 1에 나타내었다.

[0092] 표 1

H2O (wt%)	CA (wt%)	ABF (wt%)	온도(°F)	시간(분)	물질 손실 (in.)
77.90	21.45	0.65	178	1.0	0.00065
77.25	21.45	1.30	185	1.0	0.00085
75.95	21.45	2.60	189	1.0	0.00120
74.65	21.45	3.90	188	1.0	0.00120
56.45	42.90	0.65	184	1.0	0.00005
55.80	42.90	1.30	195	1.0	0.00030
54.50	42.90	2.60	193	1.0	0.00005
53.20	42.90	3.90	188	1.0	0.00035
53.20	42.90	3.90	191	5.0	0.00140
75.95	21.45	2.60	190	3.0	0.00205
88.95	10.725	0.325	180	1.0	0.00020
88.625	10.725	0.650	180	1.0	0.00020
87.975	10.725	1.30	182	1.0	0.00060
99.25	0.100	0.65	188	1.0	0.00010
98.60	0.100	1.30	182	1.0	0.00065
97.30	0.100	2.60	195	1.0	0.00095

[0093]

[0095] 실시예 3: 6Al-4V 시편의 전해 연마

[0096]

[0097] 하기 실시예는 52mm x 76mm 치수의 6Al-4V 티타늄 합금 시트 스톡 시편 상에서 처리하였다. 전해질은 다양한 농도 및 온도의 물(H_2O), 시트르산(CA) 및 암모늄 비플루오라이드(ABF)로 구성되었다. 결과 관찰 및 판독을 하

기 표 2에 나타내었다.

[0098]

[0099] 표 2

H2O (wt%)	CA (wt%)	ABF (wt%)	온도(°F)	시간(분)	전력 (V/Amp)	물질 손실 (in.)
77.90	21.45	0.65	190	1.0	(50/7)	0.00025
77.25	21.45	1.30	195	1.0	(50/8)	0.00070
75.95	21.45	2.60	191	1.0	(50/10)	0.00130
74.65	21.45	3.90	190	1.0	(50/12)	0.00130
74.65	21.45	3.90	188	1.0	(20/6)	기록되지 않음
74.65	21.45	3.90	184	1.0	(6/2)	기록되지 않음
74.65	21.45	3.90	180	1.0	(12/3)	기록되지 않음
56.45	42.90	0.65	182	1.0	(50/3)	0.00010
55.80	42.90	1.30	200	1.0	(50/5)	0.00045
54.50	42.90	2.60	189	1.0	(50/8)	0.00055
53.20	42.90	3.90	190	1.0	(50/12)	0.00045
53.20	42.90	3.90	203	5.0	(50/5)	0.00115
75.95	21.45	2.60	172	3.0	(12/3)	0.00015
88.95	10.725	0.325	180	1.0	50V	0.00000
88.625	10.725	0.650	180	1.0	50V	0.00010
87.975	10.725	1.30	184	1.0	50V	0.00060
99.25	0.100	0.65	190	1.0	50V	0.00060
98.60	0.100	1.30	184	1.0	(50/19)	0.00145
97.30	0.100	2.60	190	1.0	(50/38)	0.00360

[0100]

[0102] 더욱 광범위한 시험을 약 0g/L 내지 약 780g/L(약 0% 내지 약 47중량%)의 범위로 시트르산 및 약 0g/L 내지 약 120g/L(약 0% 내지 약 8중량%)의 범위로 암모늄 비플루오라이드를 함유하며, 실질적으로 강산을 함유하지 않는(즉, 약 1g/L미만 또는 0.1중량%미만으로 함유하는) 수성 전해질 용액을 이용하여, 약 21℃ 내지 약 85℃의 범위의 욕 온도에서, 그리고 가공물 표면적의 약 0A/㎡ 내지 약 1076A/㎡의 범위의 인가 전류 밀도로 수행하였다. (물에 함유된 780g/L의 시트르산은 21℃에서 포화 농도임) 적어도 225,000A/㎡ 정도로 높은 전류 밀도는 150볼트이상의 인가 전압에 사용될 수 있다. 시험된 금속은 상업적으로 순수한 티타늄뿐만 아니라 6Al-4V 티타늄 및 니켈계 합금 718에서의 일부 스폿 시험을 포함하였다. 이러한 결과에 기초하여, 유사한 전해 연마, 마이크로폴리싱 및 표면 처리 결과가 비철 금속 및 합금류에서 얻어질 수 있는 것으로 기대된다. 그 결과를 하기 표 및 설명으로 도면을 참조하여 요약하였다. 달리 특정하지 않는 한, 시험은 약 21℃, 약 54℃, 약 71℃ 및 약 85℃의 온도에서, 그리고 약 0A/㎡, 약 10.8A/㎡, 약 52.8A/㎡, 약 215A/㎡, 약 538A/㎡ 및 약 1076A/㎡의 전류 밀도에서 수행하였다. 미량의 강산이 그 결과에 현저하게 영향을 미치지 않는 것으로 보임에도 불구하고, 어떠한 시험 용액에 어떠한 양의 강산도 의도적으로 첨가하지 않았다.

[0104] 도 1a-1b는 20g/L의 중저 농도의 암모늄 비플루오라이드 및 약 0g/L 내지 약 780g/L 농도의 시트르산을 포함하는 수성 전해질 용액을 이용한 경우에, 4가지 다른 온도에서, 그리고 1076A/㎡의 전류 밀도에서의, 각각 물질 제거 속도 및 표면 마감의 변화를 나타낸다. 도 1a는 물질 제거 속도가 온도, 특히 보다 낮은 농도의 시트르산에서 직접적으로 변화함을 보여준다. 욕 온도가 증가함에 따라, 제거 속도 역시 증가한다. 21℃, 54℃ 및 71℃의 저온에서, 180g/L의 시트르산은 암모늄 비플루오라이드의 물질 제거 효과를 완화하기 시작하는데 충분하며, 한편 85℃의 고온에서 상대적으로 빠른 물질 제거는 최대 약 300g/L의 시트르산까지 계속된다. 이와 대조적으로, 도 1b는 보다 낮은 시트르산 농도에서, 특히 120g/L 내지 180g/L이하의 시트르산 농도에서, 표면 마감은 가장 낮은 온도를 제외하고는 모든 온도에서 감퇴한다. 즉, 보다 낮은 시트르산 농도에서 현저한 물질 제거에 작용하는 플루오라이드 이온은 표면 손상을 생성하지만, 불충분한 농도의 시트르산의 존재는 플루오라이드 이온 공격에 대한 유익한 배리어로서 작용하는 것으로 보인다. 그러나, 시트르산 농도가 180g/L이상으로 증가함에 따라, 표면 마감은 실제로 향상되며, 특히 600g/L이상의 시트르산 수준에서 향상되며, 여기서 물질 제거

의 속도는 현저히 감소된다. 더욱이, 물질 제거가 여전히 일어나는 약 120-600g/L의 시트르산 수준에서도 표면 마감의 향상이 동시에 달성될 수 있다.

[0106] 시험 결과, 원하는 물질 제거 및 표면 마감 향상을 달성하기 위해, 암모늄 비플루오라이드와 같은 플루오라이드 이온의 공급원이 필요로 하는 것으로 나타났다. 물에 본질적으로 시트르산 단독으로 구성된 전해질 용액에서, 실질적으로 암모늄 비플루오라이드의 부재하에서, 욕 또는 전류 밀도의 온도에 상관없이 실제로 물질 제거가 확보되지 않으며, 또한 표면 마감의 변화가 최소이었다. 티타늄 또는 다른 반응성 금속이 시트르산만 포함하는 수성 전해질에서 처리되는 경우에, 물질의 표면은 본질적으로 매우 얇은(즉, 약 200nm 내지 약 600nm 두께) 산화층으로 양극산화되고 신속히 형성된다. 애노드 산화층이 형성된 후에, 인가된 DC 전력은 더이상 물질 표면을 공격할 수 없기 때문에, 이는 물을 가수분해한다. 그 결과적으로 형성된 발생 산소는 다른 단원자 산소를 재빨리 찾아 상기 애노드에 O_2 가스로서 주어진다.

[0108] 도 2a-2b 및 2c-2d는 120g/L 농도의 시트르산 및 약 0g/L 내지 약 120g/L 농도의 암모늄 비플루오라이드를 포함하는 수성 전해질 용액을 이용한 경우에, 각각 물질 제거 속도 및 표면 마감의 변화를 나타낸다. 도 2a 및 2c는 21℃의 대표적인 저온에서의 데이터를 나타내며, 도 2b 및 2c는 71℃의 대표적인 고온에서의 데이터를 나타낸다. 도 2a-2b는 물질 제거가 암모늄 비플루오라이드 농도 및 온도와 크게 관련되나, 전류 밀도에 의해서는 최소로 영향받음을 보여준다. 보다 높은 물질 제거 속도는 암모늄 비플루오라이드 농도 및 온도 중 하나 또는 둘 모두를 증가시킴으로써 일반적으로 획득된다. 도 2c-2d는 물질 제거가 일부 표면 감퇴와 함께 일어나는 것을 보여준다. 그러나, 예기치 않게도, 온도가 증가하고 물질 제거 속도가 증가함에 따라, 표면 마감 감퇴의 양은 감소한다. 도 2c에서와 같이, 21℃의 저온에서, 전류 밀도 증가는 표면 감퇴 효과를 완화시키고, 최고 전류 밀도에서, 일부 표면 마감 향상이 입증된다. 도 2d에서와 같이, 71℃의 보다 높은 온도에서, 표면 마감의 변화는 전류 밀도 변화로 현저히 변하지 않는다.

[0110] 도 2e-2f는, 물에 본질적으로 암모늄 비플로오라이드로 구성되며, 시트르산을 의도적으로 첨가하지 않은 수성 전해질 용액을 이용한 경우에, 85℃의 고온에서 수행하였을 때, 전류 밀도에 따른, 각각, 물질 제거 속도 및 표면 마감의 변화를 나타낸다. 높은 속도의 물질 제거는 ABF-단독 전해질로 달성될 수 있으나, 이러한 물질 제거는 표면 마감의 훼손을 일으키며, 이는 종종 전해질 용액에 의해 현저히 감퇴되도록 완화된다. 그럼 에도 불구하고, 특정 수행 조건에서(도면에 나타내지 않음), 표면 마감의 최소 감퇴 또는 보통의 향상이 달성되었다. 예를 들어, ABF-단독 전해질 용액으로부터 표면 마감의 향상은 21℃ 및 215-538A/㎡에서 그리고 54-71℃ 및 1076A/㎡에서 10g/L ABF 용액으로, 21℃ 및 215-1076A/㎡에서 20g/L ABF 용액으로, 그리고 21℃ 및 538-1076A/㎡에서 60g/L ABF 용액으로 달성되었다.

[0112] 이론으로 규정하려는 것은 아니나, 표면 마감을 향상시키며 한편으로는 최소한으로 영향을 주는 물질 제거 속도를 위해 증가된 전류 밀도의 능력에 대한 가능성 설명은, 전류의 한 기능이 물질 표면에서 자연적인 산화물층을 성장시키는 것이다. 시트르산과 함께 이러한 과잉 산소는 물질 표면의 공격에 대한 유익한 배리어로서 작용하는 것으로 여겨진다. 따라서, 전류 밀도가 증가함에 따라, 보다 높은 농도의 산소가 애노드에서 생성되고, 이는 그 다음 질량 이동 배리어로서 작용할 수 있다. 변형적으로, 물질의 표면 형태학을 "피크(peaks)"와 "밸리(valleys)"의 연속으로서 극단적으로 단순화하여 보면, 시트르산 및 산소가 밸리에 놓여, 플루오라이드 이온에 대한 표면 형태학의 피크만 노출되는 것으로 상정된다. 시트르산 및 산소 배리어가 강도가 증가함에 따라(즉, 보다 높은 시트르산 농도 및 보다 높은 전류 밀도), 표면의 최고 피크만이 화학적 공격에 이용가능하다. 이러한 이론하에서, 저 전류 밀도 및 저 시트르산 농도는 표면 평활화를 위한 최소한의 가능한 공정을 제공하며, 고 전류 밀도 및 고 시트르산 농도는 표면 평활화를 위한 최대한의 가능한 공정을 제공하는 것으로 예측된다. 이러한 이론이 정확한지 여부에 관계없이, 상기 데이터는 상기 분석과 일치되는 결과를 증명하는 것으로 보인다.

[0114] (전류에 의해 생성되는) 산소 및 시트르산은 제거 공정에 대한 마이크로-배리어로서 작용하는 것으로 보이는 것은 ABF 농도 및 온도가 물질 제거 및 마이크로폴리싱 결과를 조절하기 위해 사용하기에 가장 잘 받아들이는 것

으로 보이는 변수인 것으로 이해된다. 따라서, 본 명세서에 기재된 공정에서, 전류 밀도는 대부분 산소를 생성하는데 일차적으로 작용하는 것으로 보이며, 전체 물질 제거를 증가시키는데 중요한 제제가 아니다. 오히려, 물질 제거는 플루오라이드 이온에 의해 거의 배타적으로 유도되는 것으로 보이며, 이의 활성은 온도의 열역학적 충격에 의해 일부 정도로 통제된다. 요컨대, 조절 변수로서 전류 밀도는 예기치 않게도, 플루오라이드 이온의 존재가 전류 밀도의 영향을 압도하는, 상대적으로 작은 중요도를 갖는 것으로 보인다.

[0116] 도 3a-3d는, 53.8A/㎡의 대표적인 전류 밀도에서 물질 제거의 속도가 온도와 직접적인 관련성으로 변화할 수 있어, 이에 따라 시트르산, 암모늄 비플루오라이드 및 물의 동일한 혼합물에 대하여 보다 우수한 물질 제거가 보다 높은 온도에서 일어남을 나타낸다. 유사한 경향이 0 내지 1076A/㎡의 모든 전류 밀도에서 관찰되었다.

[0118] 도 4a-4d는, 54℃의 대표적인 온도에서, 물질 제거의 속도가 전류 밀도와 상대적으로 일치하여, 어떠한 주어진 욕 온도에서 시트르산과 암모늄 비플루오라이드의 동일한 혼합물에 대하여 물질 제거의 속도가 전류 밀도의 변화에 상대적으로 둔감함을 나타낸다. 유사한 경향은 21-85℃의 모든 온도에서 관찰되었으며, 이러한 경향은 21℃이하(하지만, 그 용액의 어는 점이상) 및 81℃이상(하지만, 그 용액의 비등점이하)에서 유지된다. ABF 농도에 관계없이 거의 모든 온도 및 전류 조건에서 일어남에 따라, 시트르산 농도가 특정 수준이상으로, 전형적으로 600g/L 내지 780g/L로 올라가면, 물질 제거의 속도는 현저히 단축된다. 가공물 성형이 원하여질 경우, 물질 제거의 일부 수준을 달성하는 능력을 유지하기 위해, 시트르산 농도는 일반적으로 600g/L 미만으로 유지되어야 한다.

[0120] 도 4e-4g는, 85℃의 대표적인 고온 및 시트르산의 3가지 다른 농도에서 물질 제거 속도에 대한 전류 밀도의 영향을 나타내며, 그리고 도 4h-4j는, 동일한 설정의 조건하에서 표면 마감에 대한 전류 밀도의 영향을 나타낸다. 도 4e는, 도 4f 및 4g와 같이, 다만 더 작은 규모로, 전해질 용액의 물질 제거 능력이 최고 농도의 암모늄 비플루오라이드에서 최대이며, 고온에서 상당히 현저한 것임을 보여준다. 도 4e는 120g/L 시트르산에서의 데이터만 보여주고 있으나, 본질적으로 동일한 물질 제거 속도가 60g/L, 120g/L 및 300g/L의 시트르산 농도에서 나타남을 유의해야 한다. 하지만, 도 4f에 나타낸 바와 같이, 600g/L 시트르산에서, 시트르산의 농도는 대규모 공격으로부터 표면에 대한 보호의 일부 양을 제공하며, 물질 제거 속도는 보다 낮은 시트르산 농도와 비교하여 저하한 것으로 보인다. 780g/L에서, 도 4g에 나타낸 바와 같이, 제거 속도는 더 감소된다. 암모늄 비플루오라이드 및 시트르산의 농도와 관계없이, 물질 제거는 전류 밀도에 의해 거의 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

[0122] 도 4h는 고온 및 보통의 시트르산 농도에서 중간 정도 양의 표면 마감 감퇴가 거의 모든 암모늄 비플루오라이드 농도 및 전류 밀도에서 일어남을 보여준다. 그러나, 도 4e 및 4h를 함께 보면, 하나의 공정 조건이 두드러진다. 120g/L의 시트르산 농도에서, 저 수준의 10g/L 암모늄 비플루오라이드 및 1076A/㎡의 고 전류 밀도에서, 물질 제거는 억제되고, 표면 마감의 현저한 향상이 일어난다. 이는 암모늄 비플루오라이드의 해리에 의해 생성된 플루오라이드 이온에 의해 "피크"가 우선적으로 공격받도록 표면에서 "밸리"를 메우기 위해 상승된 전류 밀도는 물질 표면에서 충분히 과도한 산소를 생성할 수 있는 점에서, 상술한 이온의 추가적인 증거를 제공할 수 있다. 이러한 효과는 시트르산의 가능한 마이크로-배리어 효과와 함께, 도 4i(600g/L 시트르산) 및 도 4j(780g/L 시트르산)에 보다 강하게 나타날 수 있으며, 이는 보다 높은 시트르산 농도 및 보다 높은 전류 밀도 단독에서 표면 마감의 감소된 감퇴를 보여주며, 일부 경우에는 표면 마감의 향상을 보여주며, 그리고 또한 보다 높은 시트르산 농도와 보다 높은 전류 밀도의 조합에서도 그러한 결과를 보여준다. 예를 들어, 600g/L 내지 780g/L 시트르산 중에서 10g/L 및 20g/L 암모늄 비플루오라이드에서 표면 마감의 현저한 향상이 있다.

[0124] 그러나, 표면 마감은 120g/L의 최고 농도의 암모늄 비플루오라이드 및 120g/L 내지 600g/L의 보다 높은 전류 밀도 및 추가로 780g/L 시트르산에서 극적으로 악화된 것으로 알 수 있는 바와 같이, 이러한 효과에는 한계가 있는 것으로 보인다. 유사한 결과가 적어도 600g/L 내지 780g/L의 시트르산 농도 중에서 60g/L 암모늄 비플루오라이드에서 획득되었다.

[0126] 표 3a-3c 및 4a-4c에 나타낸 바와 같이, 최소 물질 제거가 요구되고, 중 내지 고 표면 마감 향상이 원하여지는 시트 제품 마감, 및 사실상 물질 제거가 필요없고 매우 높은 표면이 원하여지는 마이크로폴리싱에 대한 공정 조건은 광범위한 범위의 전해질 혼합물, 온도 및 전류 밀도에 걸쳐 달성될 수 있다. 이러한 용액은 광범위한 범위의 온도 및 전류 밀도에 걸쳐 본질적으로 제로 물질 제거 및 중 내지 고 표면 향상을 달성할 수 있음 에도 불구하고, 이러한 조건들은 도 1a-1c를 참조로 개별적으로 논의되었기 때문에, 표 3a-3c 및 4a-4c는 본질적으로 물 및 시트르산으로 구성되고, 실질적으로 암모늄 비플루오라이드를 함유하지 않는 전해질을 포함하지 않는다. 마찬가지로, 이러한 조건들은 도 2a-2d를 참조로 개별적으로 논의되었기 때문에, 표 3a-3c 및 4a-4c는 본질적으로 물 및 암모늄 비플루오라이드로 구성되고, 실질적으로 시트르산을 함유하지 않는 전해질을 포함하지 않는다. 도 3a-3c는 표면 마감 개선의 수준으로 구분하고, 그 다음 증가된 ABF 농도의 순서로 정리한 것이다. 표 4a-4c는 시트르산 농도의 수준으로 구분하고, 그 다음 증가된 ABF 농도의 순서로 정리한 것이다.

[0129] **여러 경향이 표 3a-3c의 데이터로부터 드러난다. 우선, 저 또는 거의 0에 가까운 물질 제거 및 향상된 표면 마감은 전 범위의 시트르산 농도(60g/L 내지 780g/L), 알루미늄 비플루오라이드 농도(10g/L 내지 120g/L), 온도(21-85℃) 및 전류 밀도(10.8-1076A/㎡)에 걸쳐 획득되었다. 따라서, 실질적인 강산의 존재하에서 시트르산 및 ABF의 수용액은 60g/L 시트르산 및 10g/L ABF 정도로 낮은 농도에서, 그리고 780g/L 시트르산 및 120g/L ABF 정도로 높은 농도에서, 그리고 이들 사이의 여러 조합에서 최소 물질 손실로 우수한 표면 마감을 생성할 수 있다.

[0131] 표 3A: 최고 표면 마감 개선

시트르산 [g/L]	ABF (g/L)	온도 [℃]	전류 밀도 [A/m²]	제거된 물질 [mm/hr]	표면 마감 변화 [%]
780	10	85	1076	0.168	39.2
180	10	85	1076	0.208	36.4
120	10	85	1076	0.232	33.3
300	10	71	1076	0.156	30.4
780	10	71	53.8	0.100	30.4
780	10	71	10.8	0.108	30.2
300	10	54	1076	0.640	38.9
780	20	71	538	0.100	44.8
600	20	71	1076	0.188	40.0
180	20	54	1076	0.168	31.9
780	20	21	1076	0.044	30.9
780	60	54	1076	0.160	36.1
600	60	21	1076	0.200	46.9
780	60	21	538	0.088	42.0
600	60	21	538	0.080	37.9
780	60	21	1076	0.204	34.6
780	120	21	538	0.116	49.1
600	120	21	1076	0.168	44.7

[0132]

[0134] 일반적으로, 표 3a에 나타낸 바와 같이, 최소 수준의 표면 마감 향상(즉, 표면 거칠기에서 30%이상 감소)은 538-1076A/㎡의 고 전류 밀도, 120-780g/L의 고 시트르산 농도, 그리고 일반적으로 10-20g/L의 저 ABF 농도에서 획득되었다. ABF 농도가 10-20g/L의 범위로 더 낮은 경우에, 71-85℃의 보다 높은 온도가 600-780g/L의 보다 높은 시트르산 농도에서 보다 우수한 표면 마감을 생성하며, 한편 54℃의 보다 중간 정도의 온도는 120-300g/L의 중간의 시트르산 농도에서 우수한 표면 마감을 생성하는 경향이 있다. 그럼에도 불구하고, 또한 표면

마감의 현저한 향상은 저 ABF, 중간 시트르산 및 고온 조건(10g/L ABF, 120g/L 시트르산, 85℃) 및 저 ABF, 중 시트르산 및 저온 조건(20g/L ABF, 180g/L 시트르산, 54℃)에서 획득되었다. ABF 농도가 60-120g/L의 범위로 더 높은 경우에, 21-54℃의 보다 낮은 온도가 600-780g/L의 보다 높은 시트르산 농도 및 보다 높은 전류 밀도에서 더 우수한 표면 마감을 생성하는 경향이 있다. 또한, 현저한 표면 마감 개선은 도 4h에 나타낸 바와 같이, 10g/L의 저 ABF 농도 및 120g/L의 고 ABF 농도 모두에 대해 780g/L의 고 시트르산 농도 및 71-85℃의 고온에서 10.8-53.8A/㎡의 보다 낮은 전류 밀도에서 달성되었다.

[0136] 표 3B: 최고 표면 마감 개선

시트르산 [g/L]	**ABF (g/L)**	온도 [℃]	전류 밀도 [A/m²]	제거된 물질 [mm/hr]	표면 마감 변화 [%]
780	**10**	**85**	**538**	**0.132**	**28.8**
60	**10**	**85**	**1076**	**0.276**	**28.0**
300	**10**	**85**	**1076**	**0.216**	**25.6**
600	**10**	**85**	**538**	**0.084**	**25.0**
600	**10**	**85**	**1076**	**0.220**	**24.5**
780	**10**	**85**	**10.8**	**0.136**	**17.9**
600	**10**	**71**	**538**	**0.076**	**19.6**
180	**10**	**71**	**1076**	**0.192**	**18.8**
180	**10**	**54**	**1076**	**0.200**	**25.0**
780	**10**	**54**	**538**	**0.024**	**21.2**
780	**10**	**54**	**53.8**	**0.088**	**15.3**
300	**20**	**85**	**1076**	**0.212**	**30.0**
780	**20**	**85**	**10.8**	**0.244**	**15.7**
780	**20**	**71**	**1076**	**0.196**	**27.1**
780	**20**	**71**	**0**	**0.176**	**22.1**
180	**20**	**71**	**1076**	**0.188**	**15.1**
780	**20**	**54**	**1076**	**0.228**	**28.6**
300	**20**	**54**	**1076**	**0.144**	**25.0**
600	**20**	**54**	**1076**	**0.164**	**18.0**
780	**20**	**54**	**538**	**0.100**	**16.7**
780	**20**	**54**	**215**	**0.108**	**15.6**
780	**20**	**21**	**538**	**0.016**	**20.3**
300	**60**	**21**	**1076**	**0.192**	**21.3**
780	**120**	**85**	**10.8**	**0.004**	**30.0**
780	**120**	**71**	**10.8**	**0.000**	**25.0**
780	**120**	**71**	**53.8**	**0.002**	**23.7**
780	**120**	**54**	**10.8**	**0.032**	**16.4**
780	**120**	**21**	**1076**	**0.196**	**16.3**

[0137]

[0138]

[0139] 일반적으로, 표 3B에 나타낸 바와 같이, 높지만 최고는 아닌 표면 마감 개선 수준(즉, 표면 거칠기의 약 15% 내지 약 30% 감소)이 10-20g/L의 보다 낮은 ABF 농도 및 54-85℃의 중고 온도에서 획득되었고, 538-1076A/㎡의 보다 높은 전류에서 대체로 하지만 독점적이지 않은 표면 마감 개선이 획득되었다. 전형적으로, 이러한 결과는 600-780g/L의 고 시트르산 농도에서 달성되었다. 예를 들어, 10-20g/L 농도의 ABF는 일반적으로 보다 높은 전류 밀도 및 고 시트르산 농도에서 우수한 결과를 생성하나, 우수한 결과는 또한 10.8A/㎡의 저 전류 밀도 및 85℃의 고온에서, 그리고 53.8A/㎡의 저 전류 밀도 및 54℃의 중간 온도에서 60-300g/L의 보다 낮은 시트르산 농도를 이용하여 획득되었다. 표면 마감의 높은 향상은 또한, 모든 경우에 780g/L의 고 시트르산 농도로, 고온 및 저 전류 밀도(71-85℃ 및 10.8-53.8A/㎡) 그리고 저온 및 고 전류 밀도(21℃ 및 1076A/㎡) 모두에서 120g/L의 고수준의 ABF에서 달성되었다. 이와 관련하여, 유사한 표면 마감 결과가, 보다 낮은 온도로 보다 높은 전류 밀도를 이용함으로써 또는 보다 높은 온도로 보다 낮은 전류 밀도를 이용함으로써 고농도의 시트르산을 갖는 용액에 대해 달성될 수 있는 점에서 온도와 전류 밀도 간에 일부 상호보완적인 활성이 있는 것으로 보인다. 또한 도 4h-4j를 참조하면, 고 전류 밀도와 조합된 고온의 조건은 가장 우수한 표면 마감 향상을 생성하는 경향을 보여준다.

[0141] 표 3C: 중간 표면 마감 개선

시트르산 [g/L]	ABF (g/L)	온도 [℃]	전류 밀도 [A/m²]	제거된 물질 [mm/hr]	표면 마감 변화 [%]
600	10	85	10.8	0.216	4.0
600	10	85	215	0.232	1.9
780	10	71	0	0.100	14.3
780	10	71	215	0.048	9.8
600	10	71	0	0.164	6.0
780	10	71	538	0.064	5.4
780	10	21	53.8	0.040	14.5
60	10	21	1076	0.148	13.5
780	20	85	215	0.260	7.7
780	20	85	53.8	0.216	7.7
780	20	85	0	0.232	5.7
600	20	85	1076	0.184	6.2
300	20	71	1076	0.200	7.1
780	20	71	53.8	0.172	2.0
600	20	54	538	0.064	8.2
600	20	21	538	0.032	13.2
120	20	21	1076	0.164	10.6
300	20	21	1076	0.148	10.4
600	20	21	1076	0.032	6.7
60	20	21	1076	0.124	6.8
180	20	21	1076	0.132	4.2
780	20	21	53.8	0.032	1.7
120	60	21	1076	0.196	11.3
60	60	21	1076	0.224	4.2
780	120	85	0	0.016	11.1
780	120	85	53.8	0.016	2.2
780	120	54	0	0.008	13.5
780	120	54	53.8	0.020	5.9
780	120	21	10.8	0.004	7.8
300	120	21	1076	1.400	2.3

[0142]

[0144] 일반적으로, 표 3C에 나타낸 바와 같이, 중간 수준의 표면 마감 향상(즉, 표면 거칠기의 약 15% 미만의 감소)은 10-20g/L의 보다 낮은 ABF 농도 및 71-85℃의 보다 높은 온도 및 대체로 10.8-1076A/㎡의 전 범위의 전류 밀도에 걸쳐 획득되었다. 전형적으로, 이러한 결과는 600-780g/L의 고 시트르산 농도에서 달성되었다. 이러한 경향에 대한 한 가지 주목할 만한 예외는 중고 표면 마감 향상이 또한 21℃의 저온 및 1076A/㎡의 고 전류 밀도에서 10-120g/L의 모든 ABF 농도 및 60-300g/L의 저중 시트르산 농도에서 획득되었다는 것이다.

[0146] 표 4A: 최저 시트르산 농도

시트르산 [g/L]	ABF (g/L)	온도 [℃]	전류 밀도 [A/m²]	제거된 물질 [mm/hr]	표면 마감 변화 [%]
180	10	85	1076	0.208	36.4
120	10	85	1076	0.232	33.3
60	10	85	1076	0.276	28.0
180	10	54	1076	0.200	25.0
180	10	71	1076	0.192	18.8
60	10	21	1076	0.148	13.5
180	20	54	1076	0.168	31.9
180	20	71	1076	0.188	15.1
120	20	21	1076	0.164	10.6
60	20	21	1076	0.124	6.8
180	20	21	1076	0.132	4.2
120	60	21	1076	0.196	11.3
60	60	21	1076	0.224	4.2

[0147]

[0148]

[0149] 표 4A에 나타낸 바와 같이, 60-180g/L의 저 시트르산 농도에서 표면 마감의 향상은 고 전류 밀도를 필요로 하는 것으로 일정하게 나타났다. 전형적으로, 가장 우수한 표면 마감 향상은 10-20g/L의 저 ABF 농도 및 54-85℃의 중고온에서 획득되었다. 저중 표면 마감 향상은 10-60g/L의 ABF 농도 및 21℃의 온도에서 달성되었다.

[0150] 표 4B: 중간 시트르산 농도

시트르산 [g/L]	ABF (g/L)	온도 [℃]	전류 밀도 [A/m²]	제거된 물질 [mm/hr]	표면 마감 변화 [%]
300	10	54	1076	0.188	38.9
300	10	71	1076	0.156	30.4
300	10	85	1076	0.216	25.6
600	10	85	538	0.084	25.0
600	10	85	1076	0.220	24.5
600	10	71	538	0.076	19.6
600	10	71	0	0.164	6.0
600	10	85	10.8	0.216	4.0
600	10	85	215	0.232	1.9
600	20	71	1076	0.188	40.0
300	20	85	1076	0.212	30.0
300	20	54	1076	0.144	25.6
600	20	54	1076	0.164	18.0
600	20	21	538	0.032	13.2
300	20	21	1076	0.148	10.4
600	20	54	538	0.064	8.2
600	20	21	1076	0.032	6.7
300	20	71	1076	0.200	7.1
600	20	85	1076	0.184	6.2
600	60	21	1076	0.200	46.9
600	60	21	538	0.080	37.9
300	60	21	1076	0.192	21.3
600	120	21	1076	0.168	44.7
300	120	21	1076	1.400	2.3

[0151]

[0153] 표 4B에 나타낸 바와 같이, 300-600g/L의 중간 시트르산 농도에서, 표면 마감의 현저한 향상은 일반적으로 538-1076A/㎡의 보다 높은 전류 밀도를 요구하며, 주로 10-20g/L ABF의 낮은 ABF 농도에서 일어난다. 10g/L의 최저 ABF 농도에서, 54-85℃의 보다 높은 온도는 최상의 결과를 달성하며, 한편으로 20g/L의 ABF 농도에서 우수한 결과는 21-85℃ 범위에서 달성된다. 60-120g/L의 보다 높은 ABF 농도에서, 표면 마감 향상은 보다 전형적으로 21℃의 보다 낮은 온도에서 일어난다.

[0155] 표 4C: 최고 시트르산 농도

시트르산 [g/L]	ABF (g/L)	온도 [℃]	전류 밀도 [A/m²]	제거된 물질 [mm/hr]	표면 마감 변화 [%]
780	10	85	1076	0.168	39.2
780	10	71	53.8	0.100	30.4
780	10	71	10.8	0.108	30.2
780	10	85	538	0.132	28.8
780	10	54	538	0.024	21.2
780	10	85	10.8	0.136	17.9
780	10	54	53.8	0.088	15.3
780	10	21	53.8	0.040	14.5
780	10	71	0	0.200	14.3
780	10	71	215	0.048	9.8
780	10	71	538	0.064	5.4
780	20	71	538	0.100	44.8
780	20	21	1076	0.044	30.9
780	20	54	1076	0.228	28.6
780	20	71	1076	0.196	27.1
780	20	71	0	0.176	22.1
780	20	21	538	0.016	20.3
780	20	54	538	0.100	16.7
780	20	85	10.8	0.244	15.7
780	20	54	215	0.108	15.6
780	20	85	53.8	0.216	7.7
780	20	85	215	0.260	7.7
780	20	85	0	0.232	5.7
780	20	71	53.8	0.172	2.0
780	20	21	53.8	0.032	1.7
780	60	21	538	0.088	42.0
780	60	54	1076	0.160	36.1
780	60	21	1076	0.204	34.6
780	120	21	538	0.116	49.1
780	120	85	10.8	0.004	30.0
780	120	71	10.8	0.000	25.0
780	120	71	53.8	0.008	23.7
780	120	54	10.8	0.032	16.4
780	120	21	1076	0.196	16.3
780	120	54	0	0.008	13.5
780	120	85	0	0.016	11.1
780	120	21	10.8	0.004	7.8
780	120	54	53.8	0.020	5.9
780	120	85	53.8	0.016	2.2

[0156]

[0158] 표 4C와 표 4A 및 4B를 비교하면, 사실상 물질 손실이 없거나 최소한의 물질 손실로 표면 향상을 얻기 위한 최고 공정 조건은 780g/L의 높은 시트르산 농도에서 일어난다. 표 4C에 나타낸 바와 같이, 780g/L의 고 시트르산 농도에서 표면 마감의 현저한 향상은 10.8-1076A/㎡의 거의 모든 전류 밀도 및 21-85℃의 저 내지 고온에서, 그리고 10-20g/L ABF의 저 ABF 농도 및 120g/L ABF의 고 ABF 농도 모두에서 획득될 수 있다.

[0160] 도 5a 및 5b는 21℃의 대표적인 저온 및 538A/㎡의 대표적인 고 전류 밀도에서 물질 제거 속도 및 표면 마감 변화를 보여준다. 도 5b로부터, 표면 마감 감퇴는 60g/L이하의 ABF 농도에 대해 600g/L이하의 모든 시트르산 농

도에서 보통이며, 그리고 표면 마감은 실제로 600g/L이상의 고 시트르산 농도, 특히 780g/L에서 10-120g/L의 모든 ABF 농도에 대해 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 5a는 이러한 공정 조건에서 물질 제거의 속도는 상대적으로 낮음을 보여준다. 따라서, 이러한 범위의 조성물, 온도 및 전류 밀도에서 수행하는 것이 최소의 표면 감퇴로 보통의 조절된 물질 제거를 달성하는데 바람직할 수 있으며, 또는 아마도 보통의 표면 마감 향상이 일어나지만 대규모 물질 제거에는 특히 효과적이지 않을 수 있다.

[0162] 마찬가지로, 도 6a 및 도 6b는 21℃의 대표적인 저온 및 1076A/㎡의 고 전류 밀도에서 물질 제거 속도 및 표면 마감 변화를 보여준다. 도 6b으로부터, 작거나 보통의 표면 마감 향상은 10g/L이상 내지 120g/L 미만의 ABF 농도에 대하여 600g/L이하의 모든 시트르산 농도에서 달성되며, 표면 마감은 600g/L이상의 시트르산 농도에서 가장 현저히 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 6a는 이러한 공정 조건에서 물질 제거의 속도는, 어떠한 현저한 표면 감퇴를 일으키지 않고 물질 제거 속도가 더 높은 300g/L 시트르산 및 120g/L ABF 부근의 조성물을 제외하고는, 상대적으로 낮음을 보여준다. 따라서, 이러한 범위의 조성물, 온도 및 전류 밀도에서 수행하는 것이 최소의 표면 감퇴로 보통의 조절된 물질 제거를 달성하는데 바람직할 수 있으며, 또는 아마도 보통의 표면 마감 향상이 일어나지만 대규모 물질 제거에는 특히 효과적이지 않을 수 있다.

[0164] 도 7a 및 7b는 특정 조건하에서 조절된 물질 제거 및 표면 마감 향상이 동시에 달성될 수 있음을 보여준다. 특히, 약 10g/L의 ABF 농도에서, 도 7a는 가공물이 85℃의 고온 및 1076A/㎡의 고 전류 밀도에서 전해질 용액에 노출될 경우에 모든 시트르산 농도에 걸쳐 일정한 보통의 물질 제거 속도를 나타낸다. 도 7b는 60g/L이상의 모든 시트르산 농도에서 표면 마감의 실질적인 향상을 나타낸다. 20g/L 내지 120g/L ABF의 보다 높은 ABF 농도에서도, 물질 제거는 실질적인 표면 마감의 감퇴없이 ABF 농도와 직접적인 상관성으로 획득될 수 있다. 그러나, 600g/L 시트르산이상의 최고 시트르산 농도에서 물질 제거 속도는 현저히 단축된다.

[0166] 보통 약 50%미만으로 거칠기를 증가시키는 정도로 표면 마감 감퇴는 그리 많지 않으면서도 조절된 물질 제거가 달성될 수 있는 여러 범위의 수행 조건이 확인되었다. 도 8a-8b, 9a-9b 및 10a-10b는 이러한 카테고리 내에 있는 예시적인 수행 조건을 나타낸다.

[0168] 도 8a는 고온(85℃) 및 저 전류 밀도(10.8A/㎡) 조건에서, 상당히 일정한 물질 제거 속도가 약 60g/L 내지 약 300g/L 범위의 시트르산 농도에 대해 모든 ABF 농도에서 달성될 수 있으며, 보다 높은 물질 제거 속도가 ABF 농도와 직접적인 상관성으로 획득됨을 보여준다. 도 8b는 이러한 시트르산 및 ABF 농도 범위에 대해, 표면 마감 감퇴가 특정 시트르산 및 ABF 농도와 거의 관계없이 일정하게 중간 정도임을 보여준다. 600g/L이상의 시트르산 농도는 전해질 용액의 물질 제거 능력을 크게 감소시키거나 심지어는 중단시키며, 또한 60g/L의 ABF 농도를 제외하고는, 표면 마감 감퇴를 완화하고, 표면 마감을 약간 향상시키는 경향이 있을 수 있다. 도 9a 및 9b는 고온(85℃) 및 고 전류 밀도(538A/㎡) 조건에서 매우 유사한 결과를 보여주며, 그리고 도 10a 및 10b는 71℃의 다소 보다 더 낮은 온도 및 215A/㎡의 중간 전류 밀도에서도 유사한 결과가 얻어질 수 있음을 보여준다.

[0170] 본 명세서에 개시된 시험 데이터에 기초하여, 온도 및 전류 밀도를 조절함으로써, 동일한 수성 전해질 용액 욕은, 상대적으로 낮은 전류 밀도에서 중간 정도의 조절된 양의 물질을 먼저 제거하고, 그 다음 온도를 유지하거나 약간 낮게 하면서 전류 밀도를 고 수준으로 증가시킴으로써 표면을 치유하는 것을 포함하는 다단계 공정으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 300g/L 시트르산 및 120g/L ABF를 갖는 용액을 이용한 경우에, 보통의 물질 제거 속도는 표면 마감을 30%미만으로 감퇴시키면서 85℃의 온도 및 53.8A/㎡의 전류 밀도에서 획득될 수 있으며(참조 도 3d), 그 다음, 표면 향상은 물질을 덜 제거하면서 동일한 온도 및 1076A/㎡의 전류 밀도(참조 도 7a 및 7b)에서 획득될 수 있다.

[0172] 다단계 공정을 위한 보다 많은 조합의 조건들은, 시트르산 농도가 600g/L이상으로 증가할 경우에 일어나는 강한 물질 제거 완화 효과에 기인하여, 온도 및 전류 밀도에 부가적으로 시트르산 농도를 변화시킴으로써 이루어질 수 있다. 예를 들어, 도 8a 및 8b를 참조하면, 85℃의 온도 및 10.8A/㎡의 전류 밀도에서 120g/L ABF를 갖는

전해질 용액을 이용한 경우에, 보통의 표면 감퇴가 일어나면서 공격적인 물질 제거는 1차 공정 단계에서 300g/L의 시트르산 농도에서 수행하고, 그 다음 2차 공정 단계에서 단순히 시트르산 농도를 780g/L로 증가시킴으로써 달성될 수 있으며, 표면 마감이 현저히 향상되면서 물질 제거는 사실상 중단될 수 있다. 유사한 결과가 도 9a 및 9b의 고온, 고 전류 밀도 조건, 또는 도 10a 및 10b의 중고온, 중 전류 밀도 조건을 이용하여 얻어질 수 있다.

[0174] 매우 낮은 농도의 암모늄 비플루오라이드가 물질 제거 및 마이크로폴리싱 모두에서 효과적인 것으로 나타났다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 물질 제거 속도는 상승된 온도에서 우수하므로, 보다 낮은 농도의 암모늄 비플루오라이드가 85℃이상과 같이 보다 높은 온도에서 효과적인 것으로 예상된다. 모두 2g/L의 시트르산 및 암모늄 비플루오라이드 농도를 갖는 일 예시적인 전해질 용액에서, 물질 제거 및 표면 마감 변화가 관찰되었다. 285A/㎡에서, -156%에 상응하는 표면 마감 변화(감퇴)와 함께 0.008mm/hr의 물질 제거 속도가 기록되었다. 0A/㎡에서 -187%에 상응하는 표면 마감 변화와 함께 0.0035mm/hr의 물질 제거 속도가 기록되었다.

[0176] 이와 유사하게, 2g/L ABF 및 시트르산을 함유하지 않는 수용액에서 271A/㎡의 인가 전류로 처리한 경우에, -162%에 상응하는 표면 마감 변화(감퇴)와 함께 0.004mm/hr의 물질 제거 속도가 기록되었으며, 0A/㎡에서, -168%에 상응하는 표면 마감 변화와 함께 0.0028mm/hr의 물질 제거 속도가 기록되었다.

[0178] 효과를 나타내는데 필요한 최소량의 ABF를 사용하는 것이 바람직할 수 있으나, 240-360g/L 정도로 높은 수준으로 암모늄 비플루오라이드 농도를 포함하는 120g/L를 현저히 초과하는 농도, 심지어 물에 과포화 상태의 농도가 사용될 수 있다. 고 농도의 ABF에서 전해질 용액의 효과는 67℃로 고정된 온도 및 10.8-255.000A/㎡ 범위의 전류 밀도에서 ABF를 179.9g/L 시트르산의 용액에 점증적으로 첨가함으로써 시험되었다. 이러한 용액은 상대적으로 낮은 전기 저항성을 갖기 때문에, 보다 높은 농도의 ABF가 상기 용액에, 특히 보다 높은 수준의 전류 밀도에서 보다 높은 전도성을 제공할 수 있는 것으로 예측되었다. 또한, 온도는 전해질의 저항을 감소시키기 위해 실온이상으로 상승시켰다. CP 티타늄 및 니켈계 합금 718 모두의 샘플을 상기 전해질에 노출시키고, ABF를 첨가함에 따라 벌크 물질 제거 및 마이크로폴리싱이 계속되었다. ABF는 상기 전해질에 이의 포화점이상으로 첨가되었다. 이러한 파라미터하에서 ABF의 포화점(온도 및 압력에 따라 달라짐)은 약 240-360g/L이었다. 표 5의 데이터는 상기 전해질 용액이, 물에 과포화 농도이상의 ABF 농도에서 벌크 금속 제거 및 마이크로폴리싱 모두에 효과적이었음을 나타낸다.

[0180] 시험은 255.000A/㎡에 근접한 것을 포함하는 상대적으로 높은 전류 밀도에서 마이크로폴리싱 및 벌크 금속 제거에 대한 전해질 용액의 효과를 측정하기 위해 수행하였다. 저 저항값을 갖는 전해질은 고 전류 밀도를 허용할 수 있는 것으로 문헌으로부터 이해된다. 특정 조합의 시트르산 농도 및 ABF 농도는 특히 저 저항성을 나타낸다. 예를 들어, 약 71-85℃의 온도 범위에서 약 180g/L의 시트르산을 포함하는 전해질 용액을 고 전류 밀도에서 조사하였다. 상업적으로 순수한(CP) 티타늄 및 니켈계 합금 718의 샘플을 전류 밀도를 10.8-255.000A/㎡ 범위로 점진적으로 증가시키면서 이러한 전해질 용액에 노출하였다. 표 5의 데이터는 벌크 물질 제거 및 마이크로폴리싱이 255.000A/㎡를 포함하는 범위에서 시험된 모든 전류 밀도에서 달성되었음을 보여준다. 티타늄 및 티타늄 합금을 처리하는 것과 비교하여, 보다 높은 전류 밀도, 특히 약 5000A/㎡에서 니켈계 합금을 처리하는데 유용할 수 있다.

[0182] CP 티타늄은 약 40볼트이하의 상대적으로 낮은 전압을 이용하여 효과적으로 처리되나, 보다 높은 전압이 또한 사용될 수 있다. 일 예시적인 시험으로, CP 티타늄은 85.6℃에서 약 180g/L 시트르산 및 약 120g/L ABF를 포함하는 수성 전해질 용액의 욕에서 64.7VDC의 포텐셜 및 53.160A/㎡의 전류 밀도를 인가하여 처리되었다. 이러한 조건하에서, 표면 조면계 거칠기의 37.8% 향상과 함께 5mm/hr 벌크 금속 제거 속도가 달성되었으며, 이는 시각적으로 균일하게 밝고 투명한 외관을 갖는 표면을 형성하였다. 동일한 화학적 전해질은, 전압을 150VDC로 증가시키고 전류 밀도를 5,067A/㎡으로 감소시킨 후에 벌크 금속 제거에 대한 CP 티타늄 샘플에서 효과적인 것으로 유지되었으나, 이러한 조건하에서 금속 제거 속도는 0.3mm/hr로 느려지고 마감은 새틴(satin) 외관으로 약간 감

퇴하였다.

[0184] 일부 금속 및 합금에 대하여, 보다 높은 전압은 벌크 물질 제거 및 표면 마감 향상 중 하나 또는 모두를 달성하는데 동등하게 효과적이거나 더 효과적일 수 있다. 특히, 이에 한정하는 것은 아니나 니켈계 합금(와스팔로이 및 니켈 합금 718과 같은), 18k 금, 순수 크롬 및 니티놀 합금을 포함하는 특정 금속은 보다 신속한 벌크 금속 제거 및/또는 보다 우수한 표면 마감 향상과 함께 보다 높은 전압 공정으로부터 유익한 것으로 보인다. 일 예시적인 실험에서, 니켈 합금 718에서 상대적으로 높은 전압에서, 150VDC의 포텐셜 및 4,934A/㎡의 전류 밀도를 이용하여 약 180g/L 시트르산 및 약 120g/L ABF를 포함하는 수성 전해질에서 처리된 시편은 단지 0.09㎜/hr의 벌크 금속 제거 속도를 형성하였으나, 표면 조면계 측정에 기초하여 33.8%의 균일한 표면 마감 향상을 형성하였다.

[0185] 표 5

금속	시트르산 (g/L)	ABF (g/L)	시작 온도 (℃)	포텐셜 엔드(V)	전류 밀도 (A/m²)	제거 속도 (mm/hr)	표면 마감 % (- 악화됨 + 우수해짐)	비고
Ti CP2	179.9	20	89.4	64.7	11,227	1.20	62.9%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	20	85.0	64.7	8,027	1.15	29.4%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	20	83.9	64.7	7,901	5.68	21.2%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	60	82.8	64.7	36,135	4.24	26.6%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	60	81.7	64.7	34,576	4.34	47.6%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	60	79.4	24.5	40,219	6.12	47.2%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	120	85.0	64.7	15,175	4.16	-169.8%	용액중에 가장 깊은 밝기의 마감, 밸런스는 '불투명(frosted)'
Ti CP2	179.9	120	85.0	64.7	15,379	3.44	-183.9%	용액중에 가장 깊은 밝기의 마감, 밸런스는 '불투명(frosted)'
Ti CP2	179.9	120	85.6	64.7	53,160	5.00	37.8%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	120	90.0	150	5,067	0.30	-22.6%	새틴 외관, 일부 산화
Ti CP2	179.9	240	71.1	14.3	160,330	21.42	-33.3%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	240	70.0	14.4	255,733	22.08	-103.0%	균일하고 밝은 마감
Ti CP2	179.9	360	57.8	11.4	146,728	27.72	-179.5%	균일하고 밝은 마감 - 포화점 초과의 ABF
Ti CP2	179.9	360	66.7	9.6	164,876	24.36	-191.2%	균일하고 밝은 마감 - 포화점 초과의 ABF
Ti CP2	179.9	360	28.3	0.4	10.8	0.08	29.6%	균일한 새틴 외관 - 포화점 초과의 ABF
Ti CP2	179.9	360	25.0	0.3	53.8	0.10	7.3%	균일한 새틴 외관 - 포화점 초과의 ABF
Ti CP2	179.9	360	22.2	0.2	215	0.11	9.3%	균일한 새틴 외관 - 포화점 초과의 ABF
Ti CP2	179.9	360	20.6	0.1	538	0.13	-346.9%	자국이 있는, 불균일한 마감 - 포화점 초과의 ABF

[0186]

[0188]

Ti CP2	179.9	360	20.6	0.6	1,076	0.16	-988.6%	자국이 있는, 불균일한 마감 - 포화점 초과의 ABF
Nickel 718	179.9	20	81.7	64.7	68,585	4.01	-12.5%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	20	81.1	39.9	79,301	4.85	55.0%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	20	80.6	36.3	39,828	4.75	48.3%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	60	80.0	64.7	42,274	3.42	11.1%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	60	80.0	64.7	35,066	3.69	-11.1%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	60	81.7	14.8	39,484	4.86	-20.0%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	120	85.0	64	33,945	3.84	8.3%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	120	83.3	65	34,818	3.96	13.0%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	120	82.2	9.7	39,984	6.08	-57.1%	균일하고 밝은 마감
Nickel 718	179.9	120	86.7	150	4,934	0.09	33.8%	균일한 새틴 외관
Nickel 718	179.9	360	67.2	11.5	140,005	12.90	-16.0%	균일하고 밝은 마감 - 포화점 초과의 ABF

[0190] 전해질 용액에 축적되고 용해된 금속의 효과를 평가하기 위해, 6.6cm x 13.2cm x 약 3.3미터의 치수를 갖는 21 Ti-6Al-4V 직사각형 바의 배치(batch)를 약 1135리터의 욕에 연속적으로 처리하였다. 그 공정은 전형적인 밀 제품 형태에서 고 조절된 금속 제거를 입증하기 위한 것이었다. 21개 조각의 직사각형 바에 대해, 물질의 70.9kg의 총 체적을 상기 바로부터 제거하고, 상기 전해질 용액에 현탁하였다. 첫 번째 바는 공정을 용액에 0g/L의 용해 금속으로 시작하였고, 마지막 바는 공정을 60g/L의 초과량의 용해 금속 함량으로 수행하였다. 공정의 시작에서 공정의 마지막에, 금속 표면 조건 또는 금속 제거 속도에 대한 유해한 영향은 검출되지 않았으며, 전해질 용액에서 증가된 용해 금속 함량의 결과로서 어떠한 작동 파라미터에 있어서 현저한 변화가 요구되지 않았다. 이는 그 용액이 용액에서 12g/L의 티타늄 농도에서도 실질적으로 덜 효과적인 티타늄의 HF/HNO_3 산 세척 결과와는 상반적이다. 마찬가지로, 전기화학 기계 가공은, 금속 입자가 캐소드와 애노드 가공물 사이의 갭을 방해할 수 있고, 만일 고형물이 전기적으로 전도성인 경우에는 심지어 합선을 일으킬 수 있기 때문에 전해질 용액에서 고수준의 용해 금속에 의해 방해받는다.

[0192] **균열 조절 및 산화물층 제거**

[0193]

[0194] 본 명세서에 개시된 수성 전해질은 표면 균열의 바닥을 조절하거나 둥글게 하여, 이에 따라 금속 표면에 걸친 다양한 깊이에 형성되며, 이에 한정하는 것은 아니나, 티타늄 및 티타늄 합금, 니켈계 합금, 지르코늄 등을 포함하는 반응성 금속 패밀리에서 이러한 금속들이 산소-함유 분위기에서 상승된 온도로부터 냉각될 경우에 가장 해로운 날카로운 첨단 균열 팁을 제거하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 이러한 표면 균열은 이에 한정하는 것은 아니나, 열간 가공(예, 단조, 롤링, 초가소성 성형 등), 용접 및 열 처리를 포함하는 공정으로부터 냉각시 일어날 수 있다. 더욱이, 상기 수성 전해질 용액은 상대적으로 수율 손실이 거의 없이 이러한 균열을 조절할 수 있다. 둥근 또는 조절된 균열 팁은, 이러한 균열이 후속적인 열 작업시 "치유(heal)"될 수 있기 때문에 후속적인 열 금속 공정에 적합하며, 한편 완전히 제거되지 않는다면 전형적인 금속-냉각 균열이 후속적인 공정에서 "일어나고(runs)" 금속이 부서지거나 깨진다.

[0196] 도 11은 균열을 제거하는 통상적인 공정을 나타내며, 이는 전형적으로 물질의 전체 균일한 층을 그라인딩 또는 기계 가공함으로써 기계적으로 제거하여 가장 깊은 표면 균열의 바닥을 노출시키는 것을 포함한다. 도식적으로 나타낸 바와 같이, 이는 물질의 실질적인 손실을 일으킨다. 이와 상반적으로, 도 12는 전류의 인가와 함께 전해질 용액을 이용하여 균열을 넓히고 이의 바닥에서 균열의 팁을 둥글게 하여, 이에 따라 가공물이 추가의 열처리 작업을 받거나 서비스에 놓이게 될 경우에 균열이 전파되지 않는 균열 조절 방법을 나타낸다.

[0198] 따라서, 균열 팁 조절 또는 제거를 위해 바람직한 공정 조건은 수소 픽업을 최소화하거나 없애면서 매우 빠른 제거 속도를 생성하는 것이다. 하기에 더 기술되는 바와 같이, 이러한 조건은 일반적으로 카르복시산(예, 시트르산)의 농도가 낮고, 플루오라이드 이온(예, 암모늄 비플루오라이드 형태로)이 높고, 그리고 온도가 높은 경우에 획득된다. 효과적인 대규모 제거가 모든 전력 밀도에서 수행될 수 있으나, 우수한 결과는 물질에 부여되는 수소 함량을 최소화하기 위해, 전력 밀도가 낮고, 공정이 견디게 되는 상당한 오프(OFF) 듀티를 가지도록 전력이 순환될 경우에 달성되었다.

[0200] 이러한 공정 파라미터 내에서 수행함으로써, 수성 전해질 용액의 균열 조절 능력은, 가장 깊은 균열 바닥이 주변 금속과 같은 높이로 둥글게 될 때까지 금속 표면이 균일하거나 국소적으로 기계적으로 제거되는 전류 처리법에 비해 현저한 전체 금속 수율 향상을 제공한다. 또한, 본 명세서에 개시된 전해질 용액 및 방법을 이용하는 경우에 처리 비용 및 소모 비용은 전류 기계적 제거법에 비해 현저히 낮다.

[0202] 상기 수성 전해질 용액으로 얻어질 수 있는 또 다른 현저한 공정상의 이점은 반응성 금속의 산화물층의 제거 또는 티타늄 및 티타늄 합금의 경우에는 알파 케이스이다. 다른 반응성 금속의 산화물층과 유사하게, 알파 케이스는 티타늄 및 그 합금이 가열된 공기 또는 산소에 노출될 경우에 일어나는 산소-농축 상이다. 알파 케이스는 부서지기 쉬우며, 일련의 표면 마이크로균열을 생성하는 경향이 있으며, 이는 금속 부품의 강도, 피로특성 및 내식성을 포함하는 성능을 감소시킨다. 티타늄 및 티타늄 합금은 특히 반응성 금속이며, 이는 자연 산화물층이 형성되는 온도에서 또는 그이상의 온도에서 공기 또는 산화 분위기에서 가열될 때마다 산소와 반응하고 부서지기 쉬운 강인한 산화물층(Ti에 대해 TiO_2, Zr에 대해 ZrO_2 등)을 형성하는 것을 의미하며, 이는 특정 합금 및 산화 분위기에 따라 달라진다. 상기한 바와 같이, 산화물층 또는 알파 케이스 산화물층은 용접의 결과로서 밀 단조 또는 밀 롤링에 필요한 온도로 금속을 가열하거나, 또는 마감된 부분의 단조 또는 가열 부 형성을 위해 가열하여 생성될 수 있다. 알파 케이스는 부서지기 쉬우며, 벌크 금속 내로 침투하는 마이크로-균열로 가득차 있어, 잠재적으로 미성숙한 인장력 또는 피로파괴를 일으키며, 표면을 화학적 공격에 보다 민감하게 한다.

[0204] 따라서, 알파 케이스층은 어떠한 후속적인 열간 또는 냉간 작업 또는 최종 부품 서비스 전에 제거되어야 한다. 본 명세서에 기재된 수성 전해질 용액, 및 이러한 용액을 이용한 방법은 알파 케이스를 제거하여 영향을 받지 않은 베이스 금속을 드러낸다. 알파 케이스 제거는 티타늄 및 티타늄 합금 공정에 있어서 도전적인 문제이다. 그 이유는 알파 케이스는 공격에 상당히 저항적이며, 일부 기계적 개입이 전기화학적 공정 전에 요구되는 일반적인 통념이 있기 때문이다.

[0206] 이러한 곤란성은 초기 시험에 강조되었으며, 여기서 티타늄 알파 케이스는 일차 그릿-블라스팅되고(grit-blasted) 그리고/또는 전기화학적 처리를 위한 전처리로서 가볍게 그라인딩되었다. 한 번 마멸되면, 잔류 산화물층은 DC 전력 사이클 온(ON), 그 다음 간단한 스크럽 브러시 마모, 그 다음 DC 전원의 오프(OFF) 사이클, 그 다음 이는 수회 반복되는 순환 공정에 의해 대부분 쉽게 제거된다. 스크럽 브러시 마모에 대한 대안은 고압, 고 용량 펌프 시스템일 수 있음을 주의바란다. 알파 케이스층이 제거되면, 전기화학 에칭의 물질 제거 속도는 증가한다. 그러나, 이러한 다단계 공정 사이클은 수행하기에 매우 비용적이며, 낮은 수익을 생성한다.

[0208] 이러한 곤란성을 극복하기 위해, 산화물 또는 알파 케이스층을 갖는 가공물은 낮은 카르복시산(예, 시트르산)

농도, 높은 플루오라이드 이온(예, 암모늄 비플루오라이드) 농도, 높은 온도, 그리고 바람직하게 낮은 전력 밀도를 갖는 수성 전해질 용액의 욕에서 처리된다. 낮은 시트르산 농도, 높은 암모늄 비플루오라이드 농도 및 높은 온도은 물질 제거 속도를 최대화하며, 제거 속도는 전력이 주기적으로 인가될 경우에 전류 밀도에 상대적으로 둔감해지기 때문에 보다 적은 수소가 물질 표면에 침투되도록 하는데 보다 낮은 전력 밀도가 사용된다.

[0210] 요약하면, 본 명세서에 개시된 이러한 용액을 이용한 수성 전해질 용액 및 방법은 조절된 반복가능한 형태로 반응성 금속 표면으로부터 산화물층 및 티타늄 알파 케이스의 제거를 가능하게 한다. 이는 강하게 발열성 반응이며, 티타늄의 경우에 반응시 촉매로서 발달된(evolved) 티타늄을 사용하여, 이에 따라 산 농도 및 반응 속도의 연속적인 변화를 일으키고, 반복성을 어렵게 하고 축적된 표면 금속 제거가 거의 불가능하게 하는, 전류 HF-HNO_3 산 세척과는 상반되는 것이다. 더욱이, 상기 수성 전해질 용액 및 방법은 유해한 수소를 벌크 금속 내로 충전시키지 않는다. 결국, 본 발명의 방법은 벌크 금속으로부터 수소를 제거하는 방식으로 수행될 수 있다. 이와 상반적으로, 전류 공정은 본질적으로 유해한 수소를 벌크 금속 내로 도입하여, 수소를 제거하기 위한 추가의 비용적인 탈기 단계를 필요로 한다.

[0212] 상기 수성 전해질 용액은 친환경적이며 위험한 폐기물을 생성하지 않으나, 전류 공정은 환경적으로 도전적이며 위험한 불산(HF) 및 질산(HNO_3)을 사용하며, 이는 취급이 상당히 어렵고 엄격한 허용 프로그램 하에서만 사용될 수 있는 것이다. 결과적으로, 상기 수성 전해질 용액을 이용한 방법은 현저한 공기 취급 장비없이 수행될 수 있으며, 전류 HF-HNO_3) 공정을 사용하는데 요구되는 위험한 화학적 보호 장비가 작업자에게 요구되지 않는다.

[0214] 균열 조절 및 알파 케이스 제거를 위해, 표면 마감이 특히 중요하지 않으며 표면 마감 개선이 후속될 추가의 작업 단계에 기인하여 불필요하더라도, 물질 표면을 심하게 감퇴시키지 않거나 물질 내의 핏팅(pitting) 또는 다른 깊은 결함을 일으키지 않는 것이 여전히 바람직하다.

[0216] 도 3d, 4e-4j, 7a, 8a, 9a 및 10a에서, 가장 높은 물질 제거 속도는 시트르산 농도를 300g/L이하로 유지하면서 ABF 농도 및 온도를 최대화함으로써(즉, 그래프에 나타낸 바와 같이 120g/L의 ABF 농도 및 85℃의 온도에서) 획득됨을 알 수 있다. 또한, 도 4e-4g를 포함하는 여러 도면에 강조된 바와 같이, 시트르산은 플루오라이드 이온의 물질 표면에 대한 공격을 완화시키는 경향이 있기 때문에, 물질 제거 속도는 시트르산 농도가 0g/L에 근접함에 따라 위로 향하는 경향이 있음을 알 수 있다. 그러나, 제로 시트르산 농도에서, 도 4h, 7b, 8b, 9b 및 10b는 표면 핏팅 및 심한 표면 마감 감퇴가 일어날 수 있음을 보여준다.

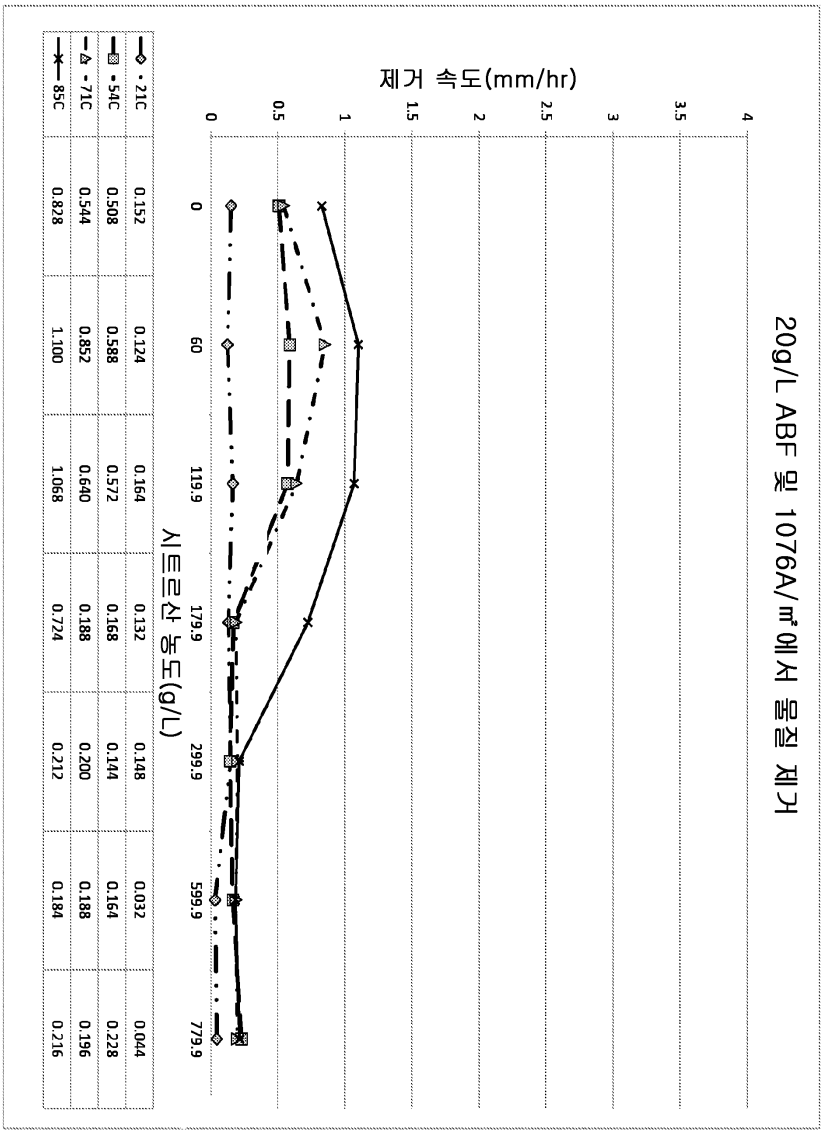
[0218] 따라서, 심한 표면 감퇴가 바람직하게 회피되는 균열 조절을 위해 상기 수성 전해질 용액을 사용하는 경우에, 예를 들어 1g/L 또는 10g/L와 같이 적어도 소량의 시트르산이 플루오라이드 이온 공격의 가장 심한 영향을 완화시키기 위해 사용되어야 한다. 그러나, 심한 표면 감퇴가 특히 유해하지 않을 수 있는 알파 케이스 제거를 위해 수성 전해질 용액을 사용하는 경우에, 플루오라이드 이온 공격은 심한 핏팅을 야기하지 않고 가능한 한 공격적인 것으로 허용될 수 있으며, 이에 따라 시트르산 농도는 거의 0으로 감소될 수 있다.

[0220] 균열 조절 및 알파 케이스 제거 환경 모두에서, 취화가 억제되도록 물질 내에 수소 도입을 회피하는 것이 바람직하다. 특히, 도 1a-1c, 2a-2b 및 4e-4g에 나타낸 바와 같이, 물질 제거 속도는 전류 밀도에 상대적으로 둔감하기 때문에, 그리고 보다 높은 전류 밀도는 수소가 물질 내로 유도되도록 하는 경향이 있기 때문에, 가장 낮은 유효 전류 밀도에서 수행하는 것이 바람직하다.

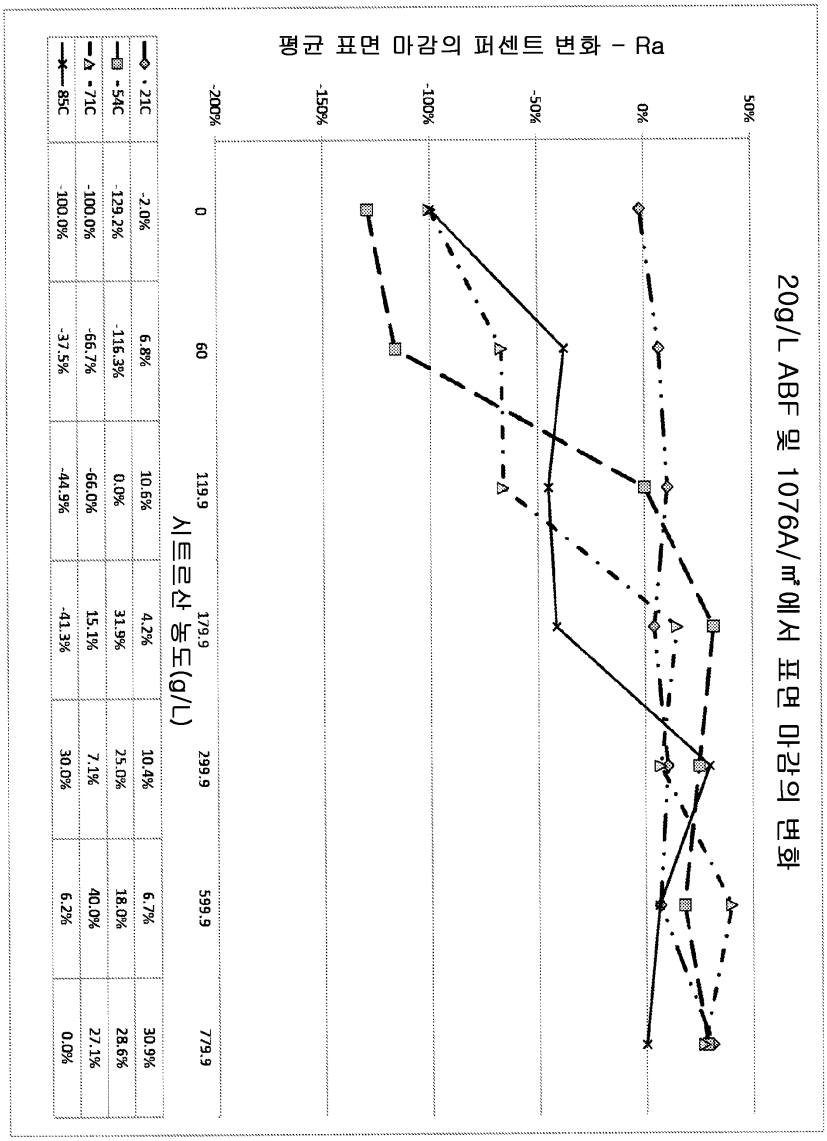
[0222] 예시적인 구현과 관련하여 설명하였으나, 당해 기술분야의 통상의 기술자는 첨부된 특허청구범위에 정의된 바와 같은 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 특별히 설명하지 않은 부가, 삭제, 변형 및 치환을 할 수 있을 것이며, 본 발명은 본 명세서에 개시된 특정 구현들로 한정되지 않음을 알 수 있을 것이다.

도면

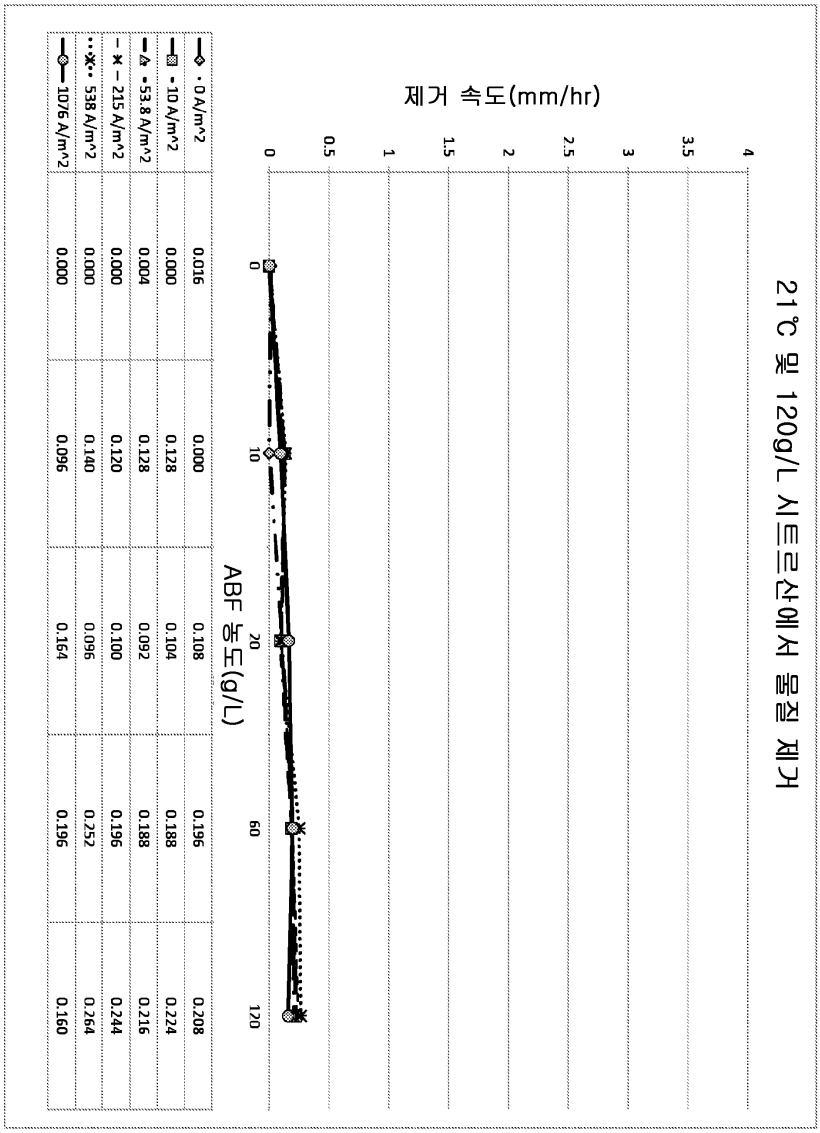
도면1a


20g/L ABF 및 1076A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
60
119.9
179.9
299.9
599.9
779.9
시트르산 농도(g/L)
21C 0.152 0.124 0.164 0.132 0.148 0.032 0.044
54C 0.508 0.588 0.572 0.168 0.144 0.164 0.228
71C 0.544 0.852 0.640 0.188 0.200 0.188 0.196
85C 0.828 1.100 1.068 0.724 0.212 0.184 0.216

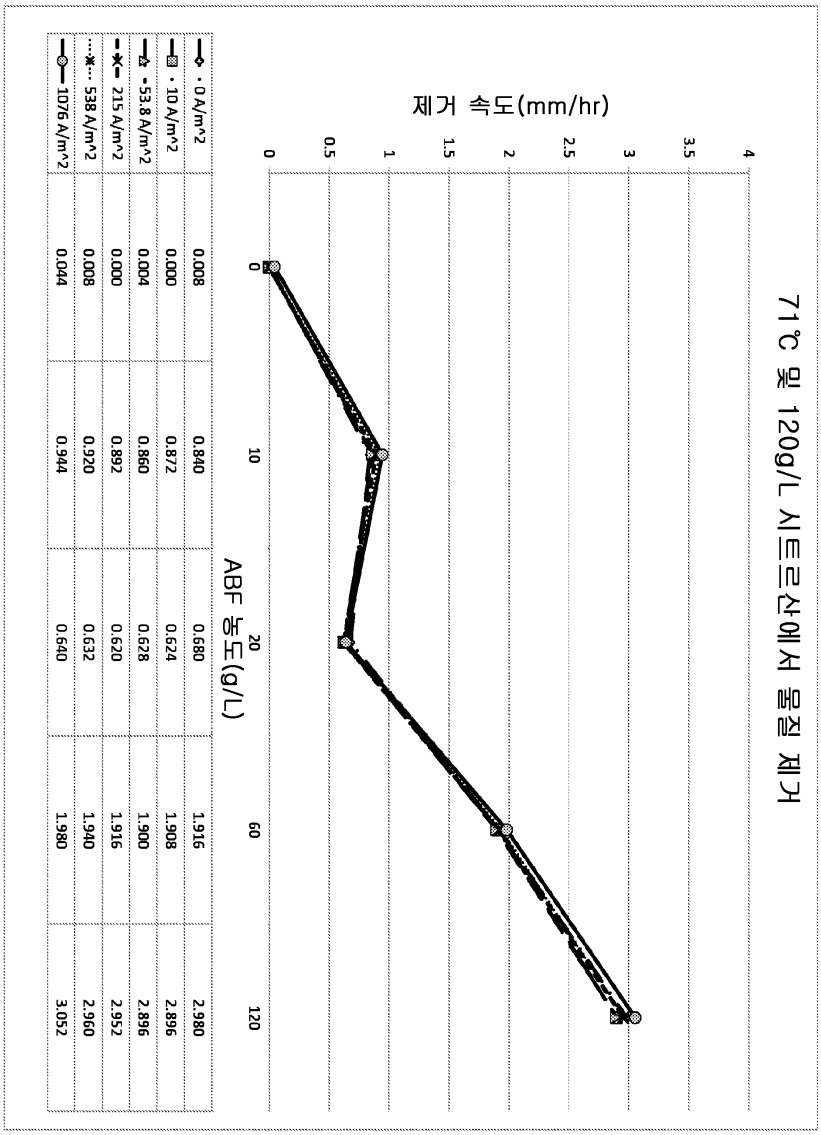
도면1b


20g/L ABF 및 1076A/㎡에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
60
119.9
179.9
299.9
599.9
779.9
시트르산 농도(g/L)
21C
-2.0%
6.8%
10.6%
4.2%
10.4%
6.7%
30.9%
54C
-129.2%
-116.3%
0.0%
31.9%
25.0%
18.0%
28.6%
71C
-100.0%
-66.7%
-66.0%
15.1%
7.1%
40.0%
27.1%
85C
-100.0%
-37.5%
-44.9%
-41.3%
30.0%
6.2%
0.0%

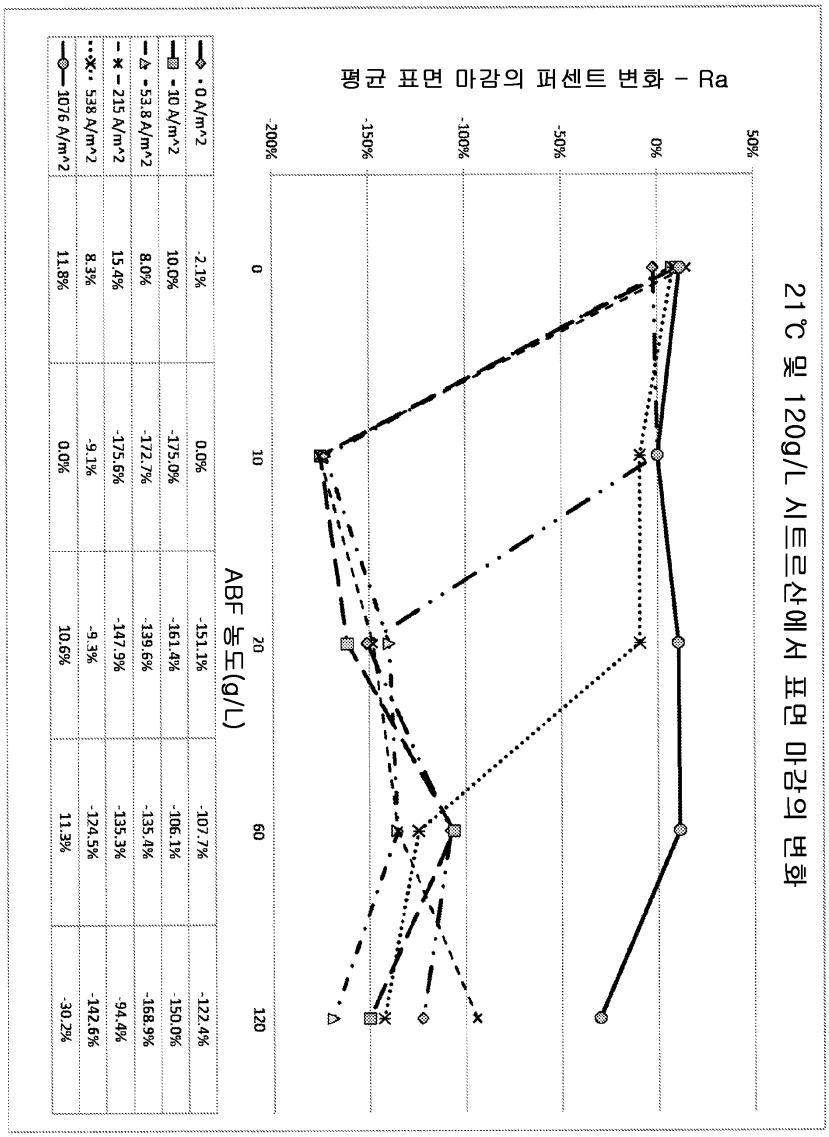
도면2a


21℃ 및 120g/L 시트르산에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
ABF 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
10
20
60
120
0 A/m^2
10 A/m^2
53.8 A/m^2
215 A/m^2
538 A/m^2
1076 A/m^2
0.016 0.000 0.000 0.108 0.196 0.208
0.000 0.128 0.128 0.104 0.188 0.224
0.004 0.128 0.092 0.188 0.216
0.000 0.120 0.100 0.196 0.244
0.000 0.140 0.096 0.252 0.264
0.000 0.096 0.164 0.196 0.160

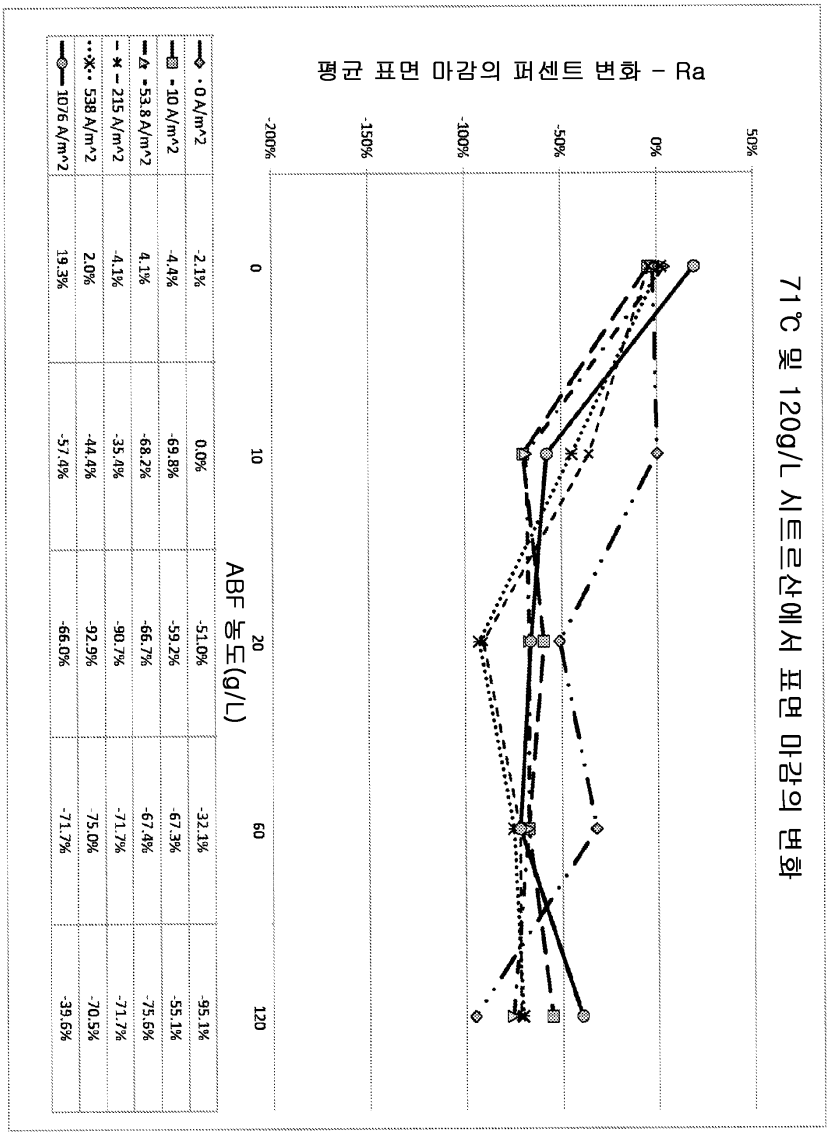
도면2b


71℃ 및 120g/L 시트르산에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
ABF 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
10
20
60
120
0 A/m^2
10 A/m^2
53.8 A/m^2
215 A/m^2
538 A/m^2
1076 A/m^2
0.008 0.840 0.680 1.916 2.980
0.000 0.872 0.624 1.908 2.896
0.004 0.860 0.628 1.900 2.896
0.000 0.892 0.620 1.916 2.952
0.008 0.920 0.632 1.940 2.960
0.044 0.944 0.640 1.980 3.052

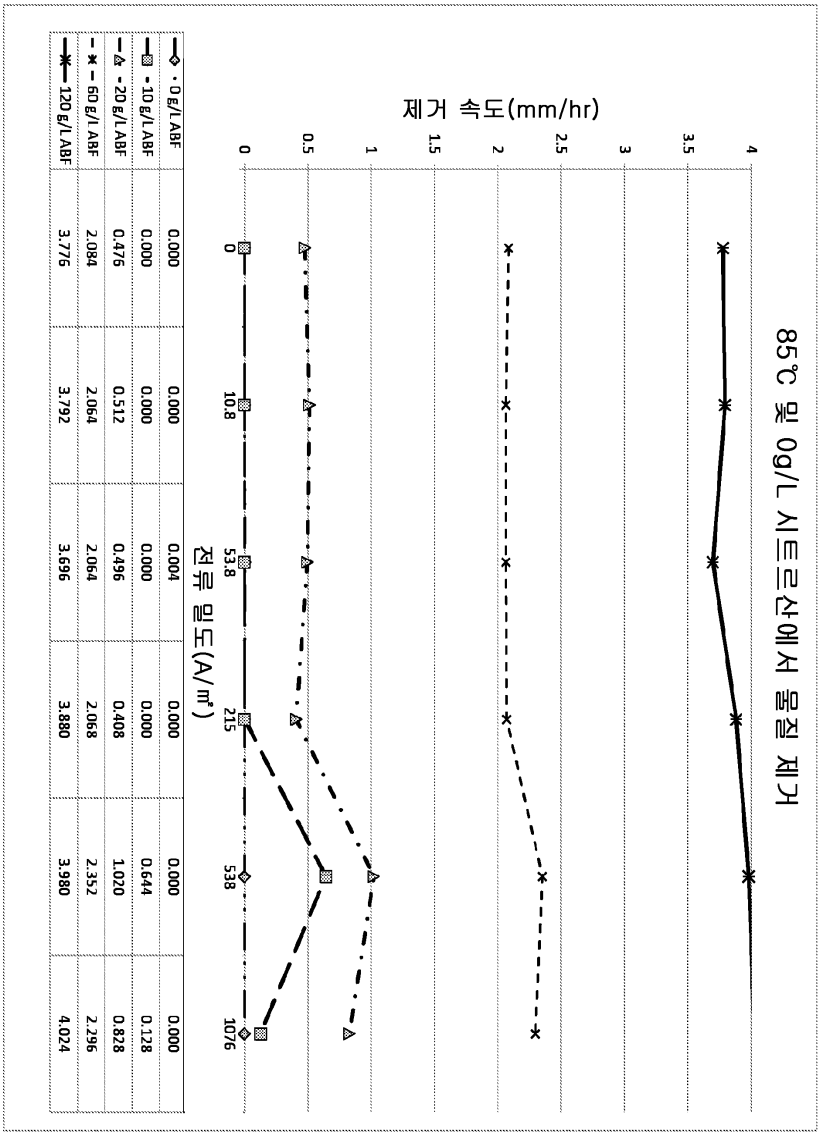
도면2c


21℃ 및 120g/L 시트르산에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
10
20
60
120
ABF 농도(g/L)
0 A/m^2
-2.1%
0.0%
-151.1%
-107.7%
-122.4%
10 A/m^2
10.0%
-175.0%
-161.4%
-106.1%
-150.0%
53.8 A/m^2
8.0%
-172.7%
-139.6%
-135.4%
-168.9%
215 A/m^2
15.4%
-175.6%
-147.9%
-135.3%
-94.4%
538 A/m^2
8.3%
-9.1%
-9.3%
-124.5%
-142.6%
1076 A/m^2
11.8%
0.0%
10.6%
11.3%
-30.2%

도면2d

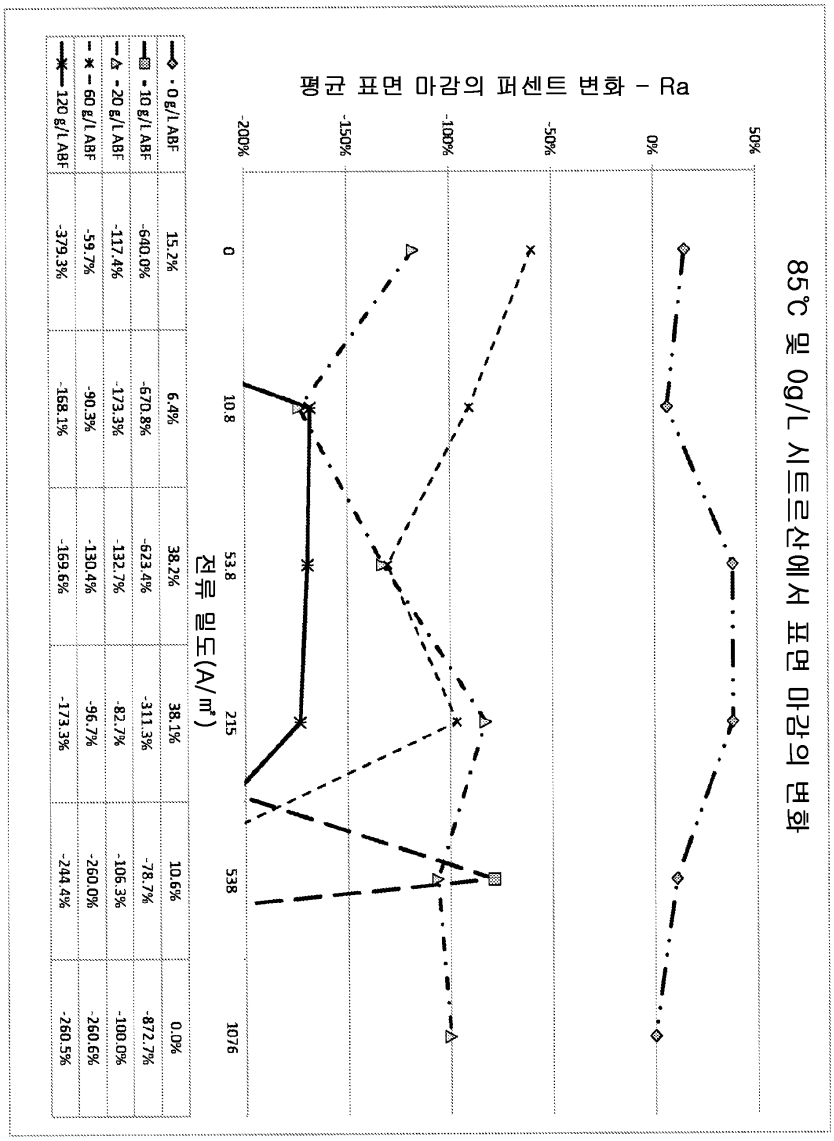

71℃ 및 120g/L 시트르산에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
ABF 농도(g/L)
0
10
20
60
120
0 A/m^2
10 A/m^2
53.8 A/m^2
215 A/m^2
538 A/m^2
1076 A/m^2
2.1%
0.0%
-51.0%
-32.1%
-95.1%
-4.4%
-69.8%
-59.2%
-67.3%
-55.1%
4.1%
-68.2%
-66.7%
-67.4%
-75.6%
-4.1%
-35.4%
-90.7%
-71.7%
-71.7%
2.0%
-44.4%
-92.9%
-75.0%
-70.5%
19.3%
-57.4%
-66.0%
-71.7%
-39.6%

도면2e

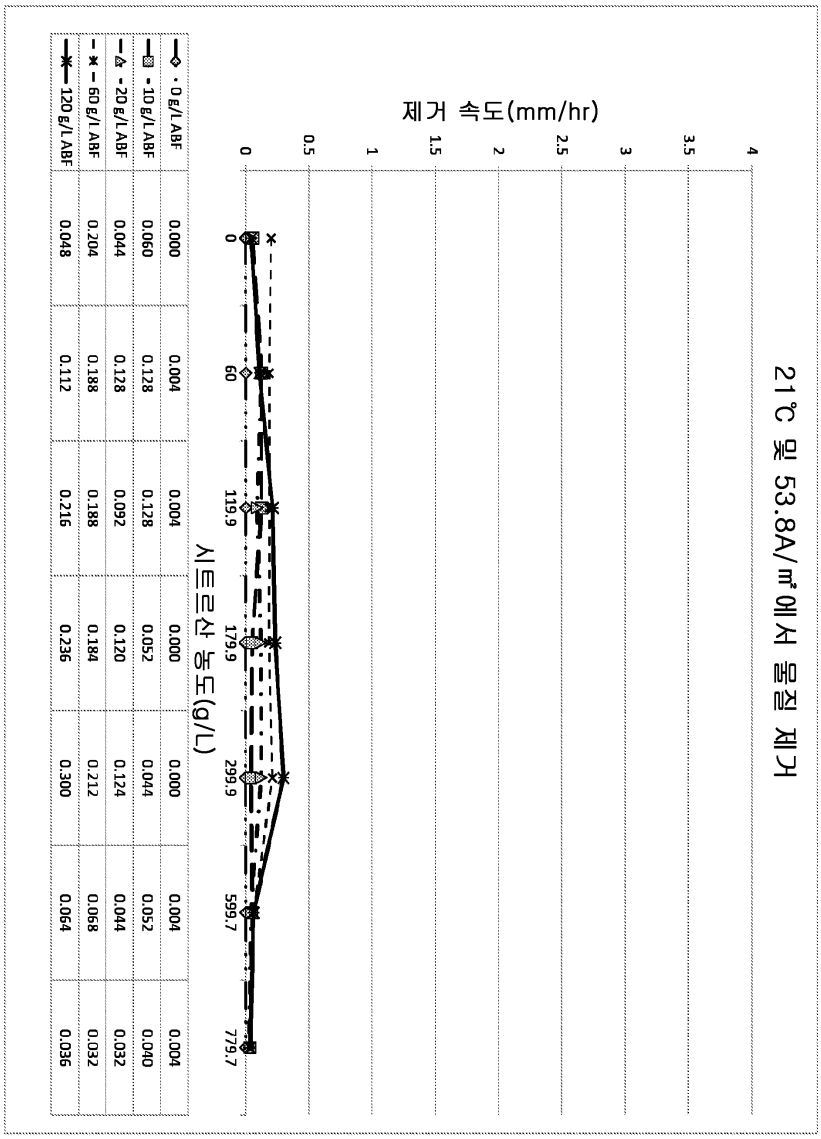


	0	10.8	53.8	215	538	1076
0 g/L ABF	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
10 g/L ABF	0.000	0.000	0.000	0.000	0.644	0.128
20 g/L ABF	0.476	0.512	0.496	0.408	1.020	0.828
60 g/L ABF	2.084	2.064	2.064	2.068	2.352	2.296
120 g/L ABF	3.776	3.792	3.696	3.880	3.980	4.024

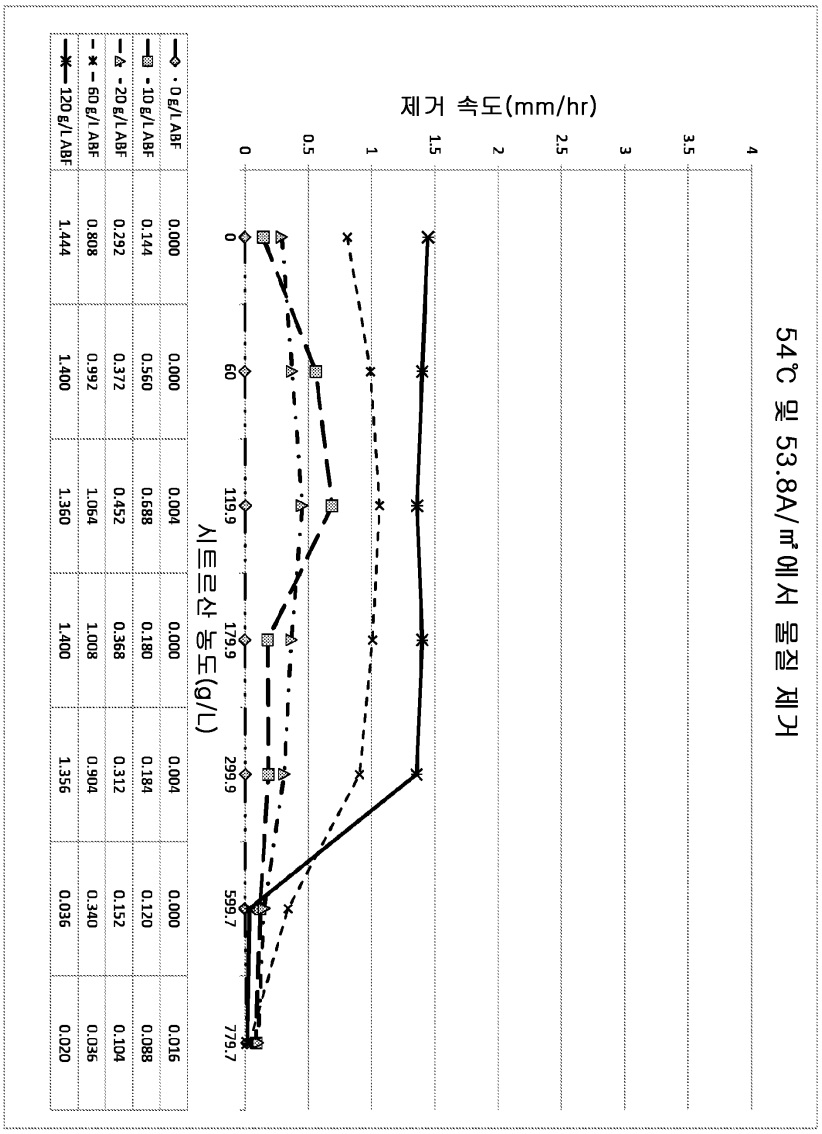
도면2f


85℃ 및 0g/L 시트르산에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
10.8
53.8
215
538
1076
전류 밀도(A/㎡)
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
15.2% 6.4% 38.2% 38.1% 10.6% 0.0%
-640.0% -670.8% -623.4% -311.3% -78.7% -872.7%
-117.4% -173.3% -132.7% -82.7% -106.3% -100.0%
-59.7% -90.3% -130.4% -96.7% -260.0% -260.6%
-379.3% -168.1% -169.6% -173.3% -244.4% -260.5%

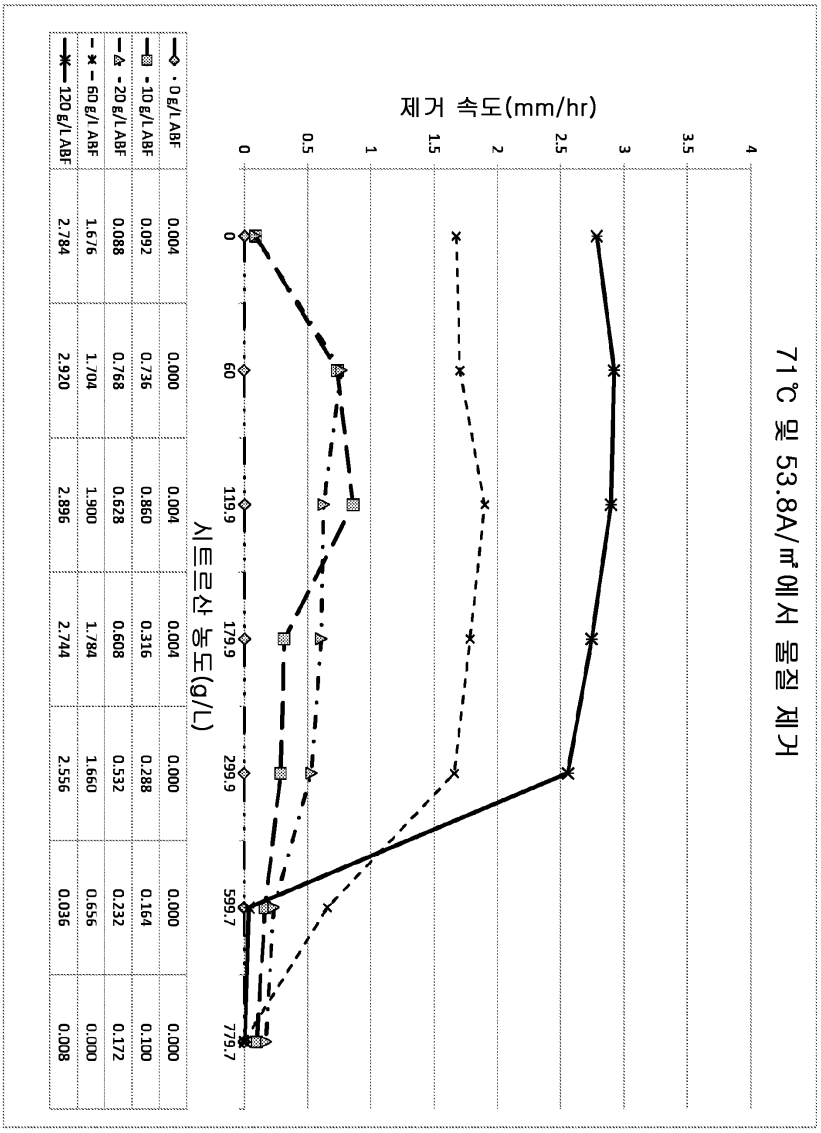
도면3a


21℃ 및 53.8A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
시트르산 농도(g/L)
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.000 0.004 0.004 0.000 0.000 0.004 0.004
0.060 0.128 0.128 0.052 0.044 0.052 0.040
0.044 0.128 0.092 0.120 0.124 0.044 0.032
0.204 0.188 0.188 0.184 0.212 0.068 0.032
0.048 0.112 0.216 0.236 0.300 0.064 0.036

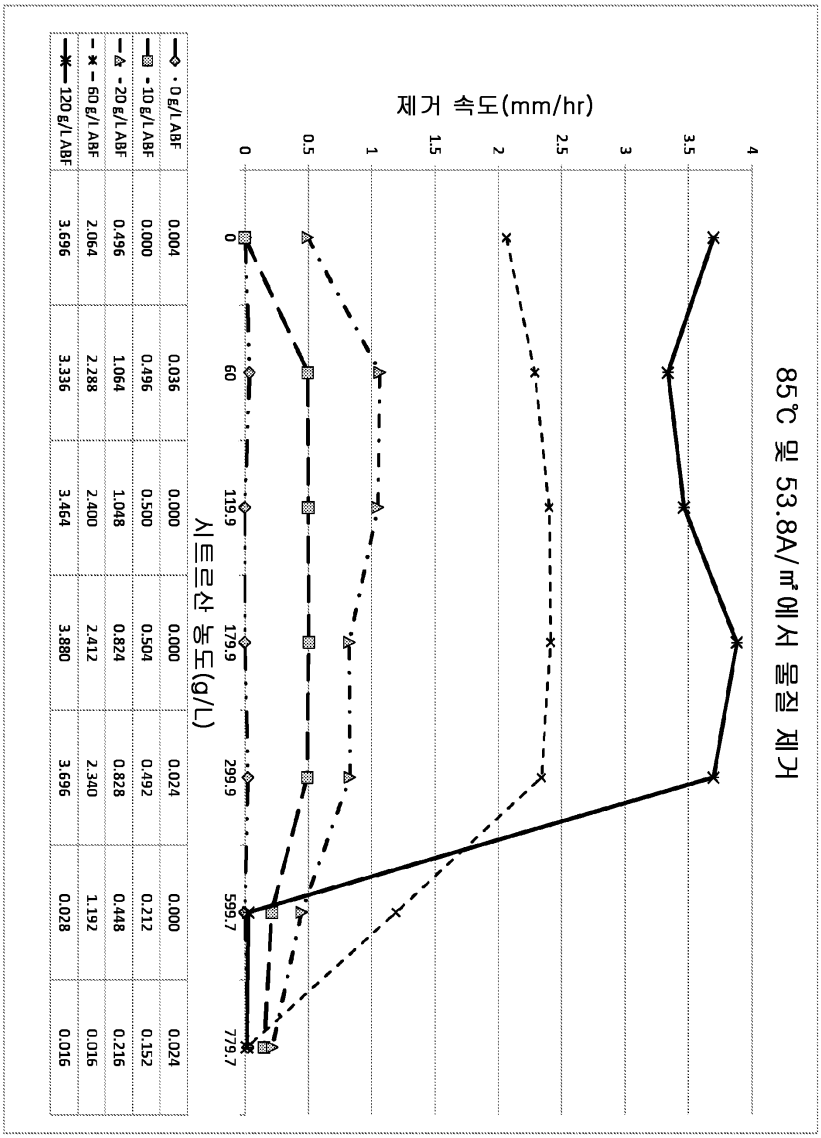
도면3b


54℃ 및 53.8A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0g/l ABF
10g/l ABF
20g/l ABF
60g/l ABF
120g/l ABF
0.000 0.000 0.004 0.000 0.004 0.000 0.016
0.144 0.560 0.688 0.180 0.184 0.120 0.088
0.292 0.372 0.452 0.368 0.312 0.152 0.104
0.808 0.992 1.064 1.008 0.904 0.340 0.036
1.444 1.400 1.360 1.400 1.356 0.036 0.020

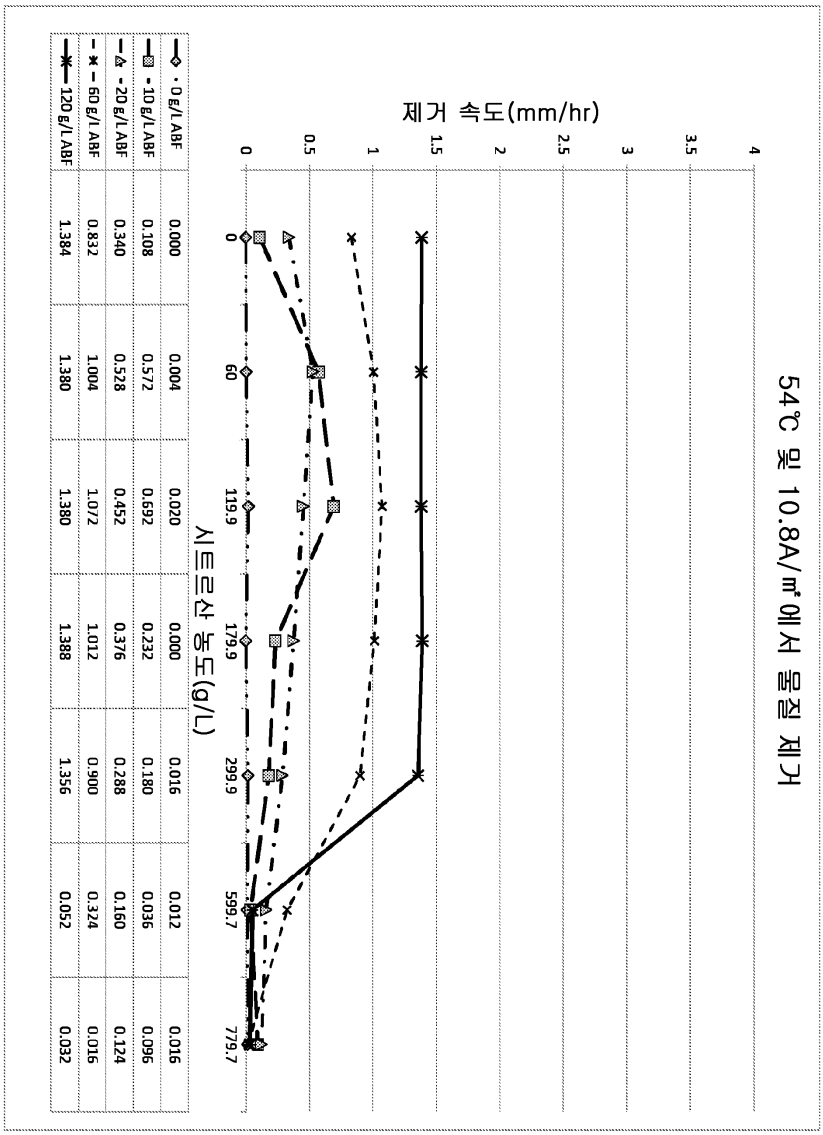
도면3c


71℃ 및 53.8A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
시트르산 농도(g/L)
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.004 0.000 0.004 0.000 0.000 0.000
0.092 0.736 0.860 0.316 0.288 0.164 0.100
0.088 0.768 0.628 0.608 0.532 0.232 0.172
1.676 1.704 1.900 1.784 1.660 0.656 0.000
2.784 2.920 2.896 2.744 2.556 0.036 0.008

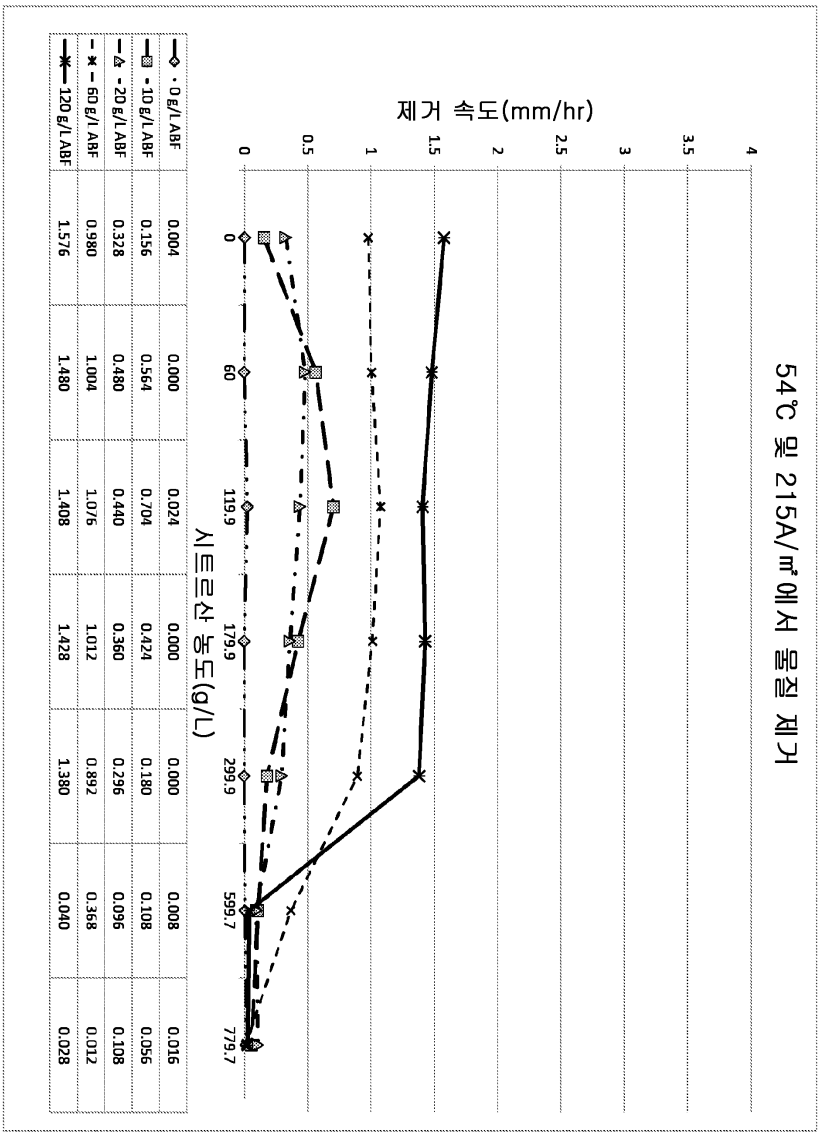
도면3d


85℃ 및 53.8A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
0.004 0.036 0.000 0.000 0.024 0.000 0.024
0.000 0.496 0.500 0.504 0.492 0.212 0.152
0.496 1.064 1.048 0.824 0.828 0.448 0.216
2.064 2.288 2.400 2.412 2.340 1.192 0.016
3.696 3.336 3.464 3.880 3.696 0.028 0.016

도면4a

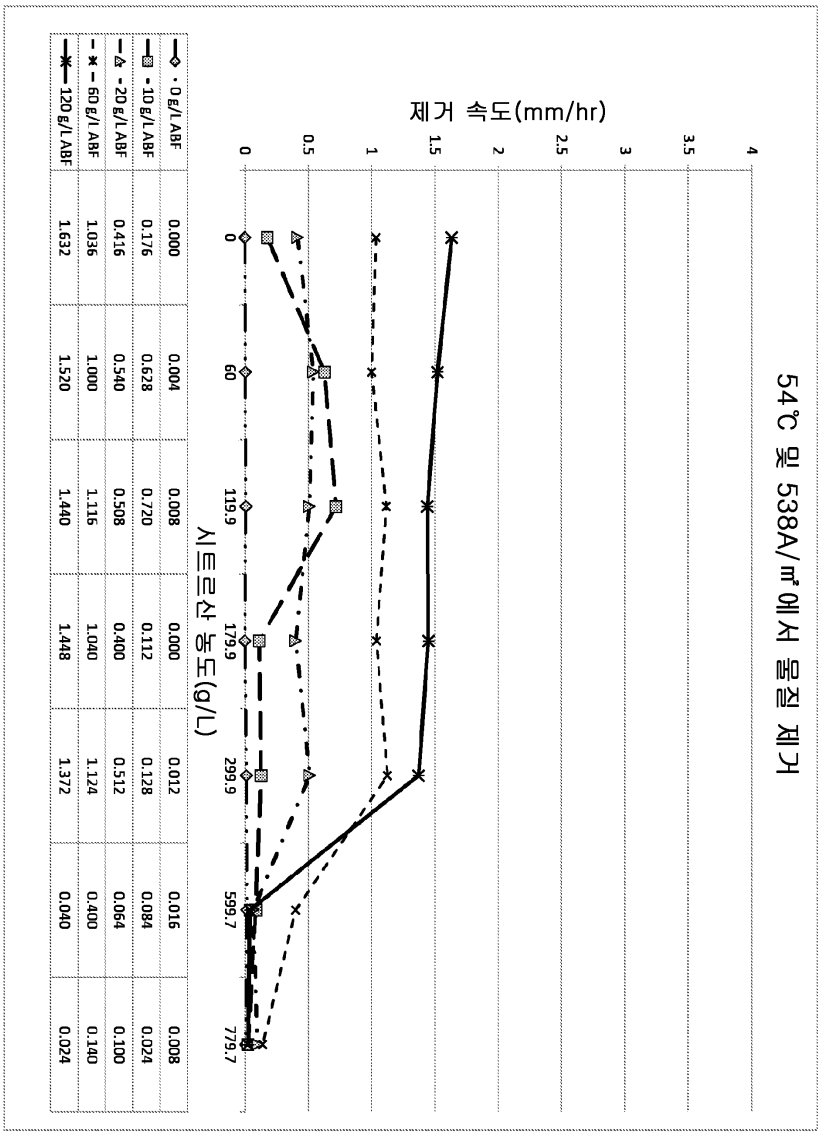

54℃ 및 10.8A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0.0g/L ABF
10g/L ABF
20g/L ABF
60g/L ABF
120g/L ABF
0.000 0.004 0.020 0.000 0.016 0.012 0.016
0.108 0.572 0.692 0.232 0.180 0.036 0.096
0.340 0.528 0.452 0.376 0.288 0.160 0.124
0.832 1.004 1.072 1.012 0.900 0.324 0.016
1.384 1.380 1.380 1.388 1.356 0.052 0.032

도면4b

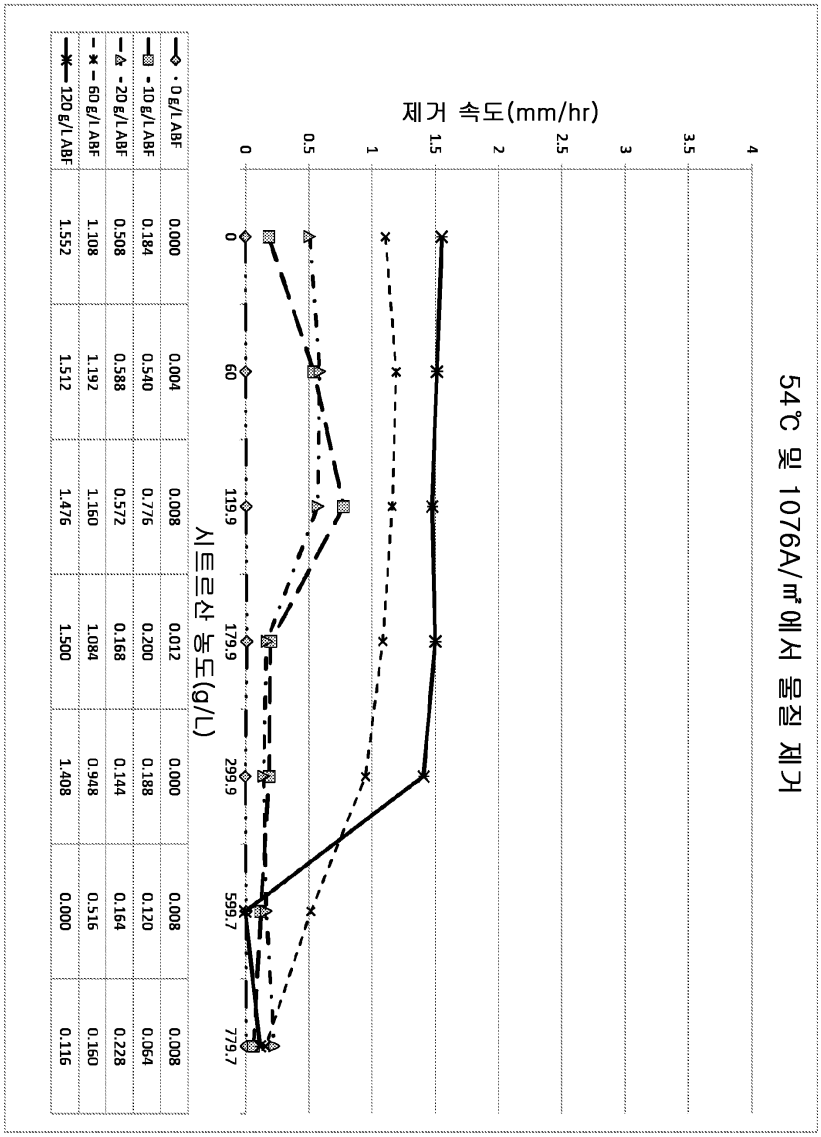


0g/l ABF	0.004	0.000	0.024	0.000	0.000	0.008	0.016
10g/l ABF	0.156	0.564	0.704	0.424	0.180	0.108	0.056
20g/l ABF	0.328	0.480	0.440	0.360	0.296	0.096	0.108
60g/l ABF	0.980	1.004	1.076	1.012	0.892	0.368	0.012
120g/l ABF	1.576	1.480	1.408	1.428	1.380	0.040	0.028

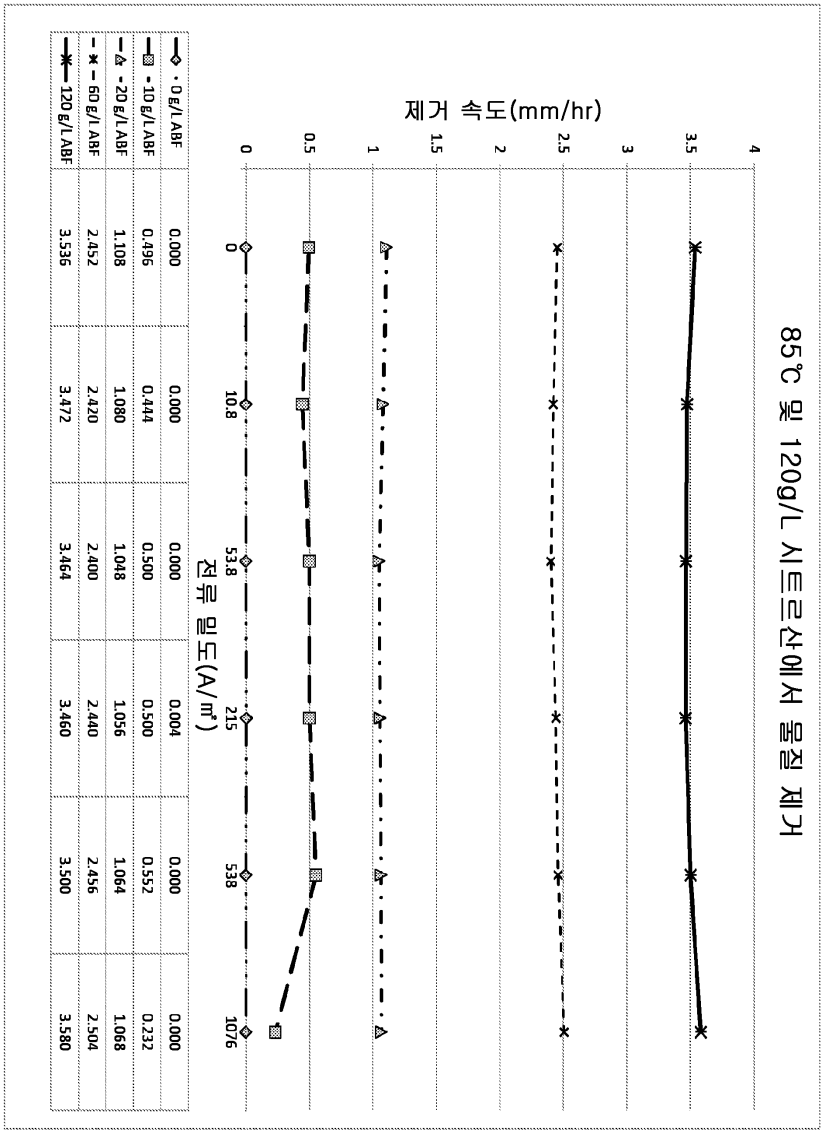
도면4c


54℃ 및 538A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
0.000 0.004 0.008 0.000 0.012 0.016 0.008
0.176 0.628 0.720 0.112 0.128 0.084 0.024
0.416 0.540 0.508 0.400 0.512 0.064 0.100
1.036 1.000 1.116 1.040 1.124 0.400 0.140
1.632 1.520 1.440 1.448 1.372 0.040 0.024

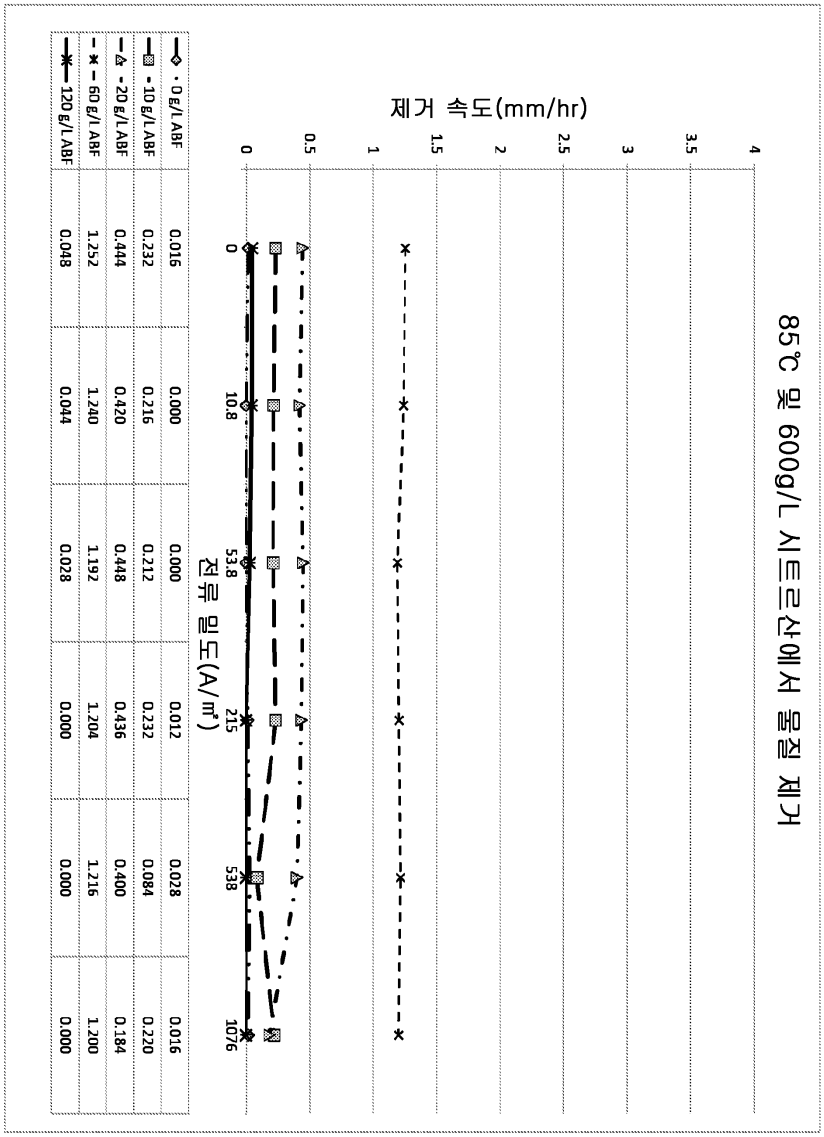
도면4d


54℃ 및 1076A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
시트르산 농도(g/L)
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.000 0.004 0.008 0.012 0.000 0.008 0.008
0.184 0.540 0.776 0.200 0.188 0.120 0.064
0.508 0.588 0.572 0.168 0.144 0.164 0.228
1.108 1.192 1.160 1.084 0.948 0.516 0.160
1.552 1.512 1.476 1.500 1.408 0.000 0.116

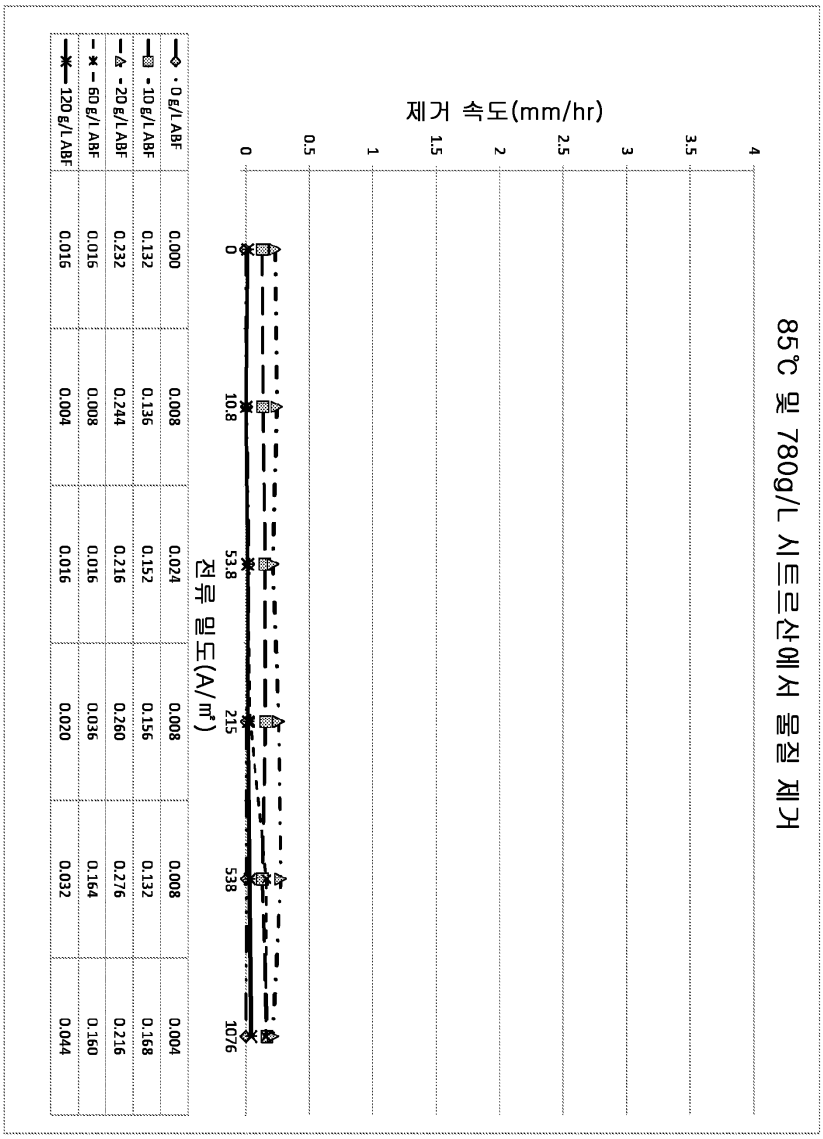
도면4e


85℃ 및 120g/L 시트르산에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
전류 밀도(A/㎡)
0
10.8
53.8
215
538
1076
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.000 0.000 0.000 0.004 0.000 0.000
0.496 0.444 0.500 0.500 0.552 0.232
1.108 1.080 1.048 1.056 1.064 1.068
2.452 2.420 2.400 2.440 2.456 2.504
3.536 3.472 3.464 3.460 3.500 3.580

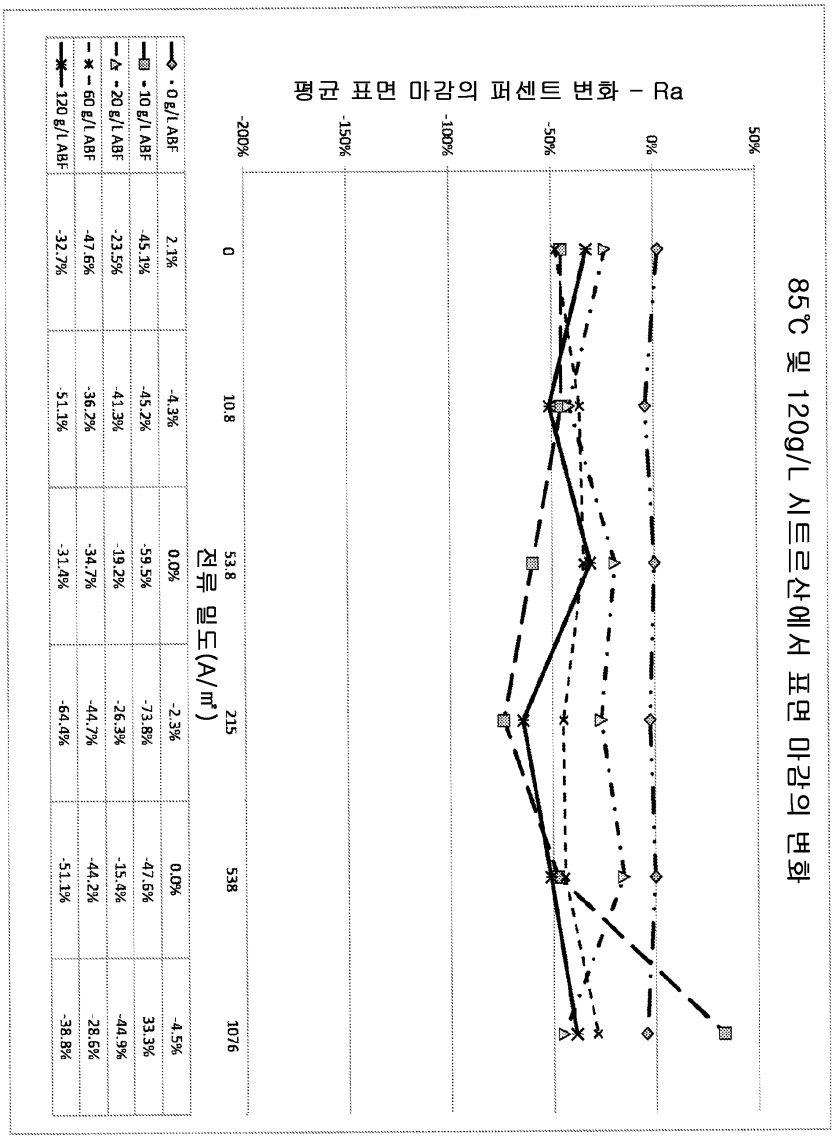
도면4f


85℃ 및 600g/L 시트르산에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전류 밀도(A/㎡)
0
10.8
53.8
215
538
1076
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.016 0.000 0.000 0.012 0.028 0.016
0.232 0.216 0.212 0.232 0.084 0.220
0.444 0.420 0.448 0.436 0.400 0.184
1.252 1.240 1.192 1.204 1.216 1.200
0.048 0.044 0.028 0.000 0.000 0.000

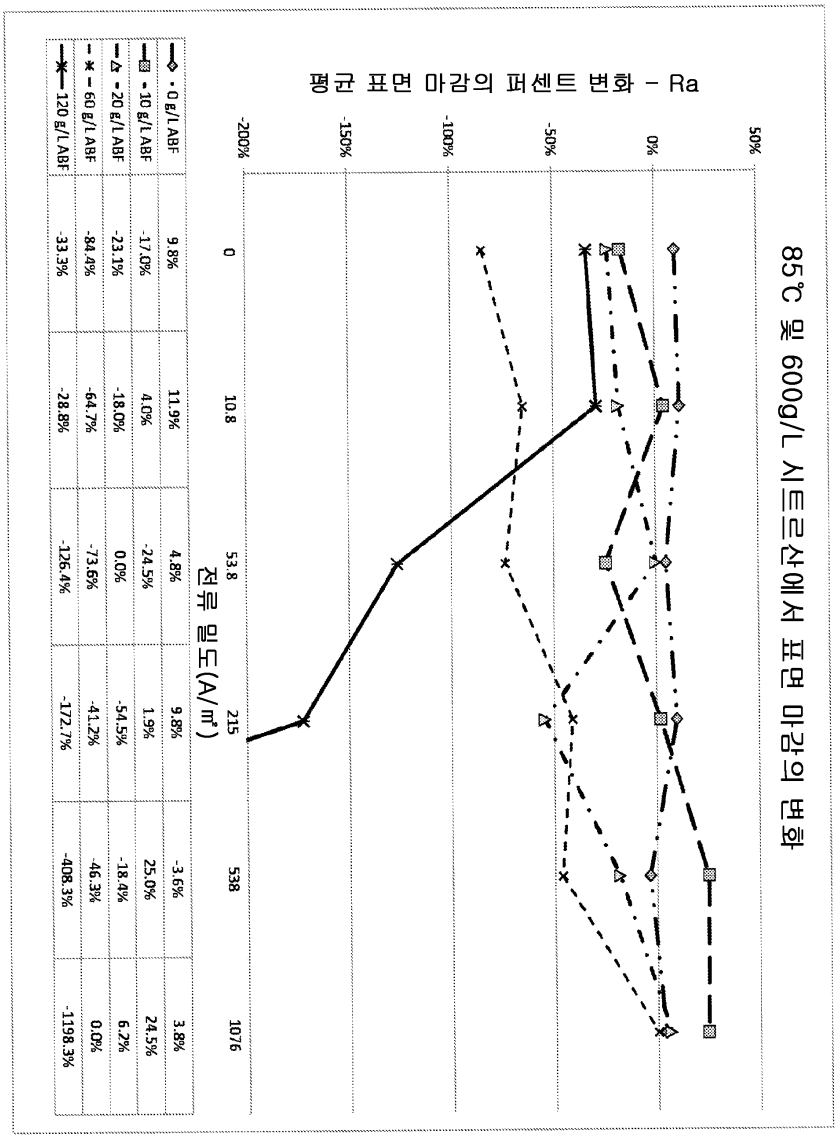
도면4g


85℃ 및 780g/L 시트르산에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10.8
53.8
215
538
1076
전류 밀도(A/㎡)
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.000 0.008 0.024 0.008 0.008 0.004
0.132 0.136 0.152 0.156 0.132 0.168
0.232 0.244 0.216 0.260 0.276 0.216
0.016 0.008 0.016 0.036 0.164 0.160
0.016 0.004 0.016 0.020 0.032 0.044

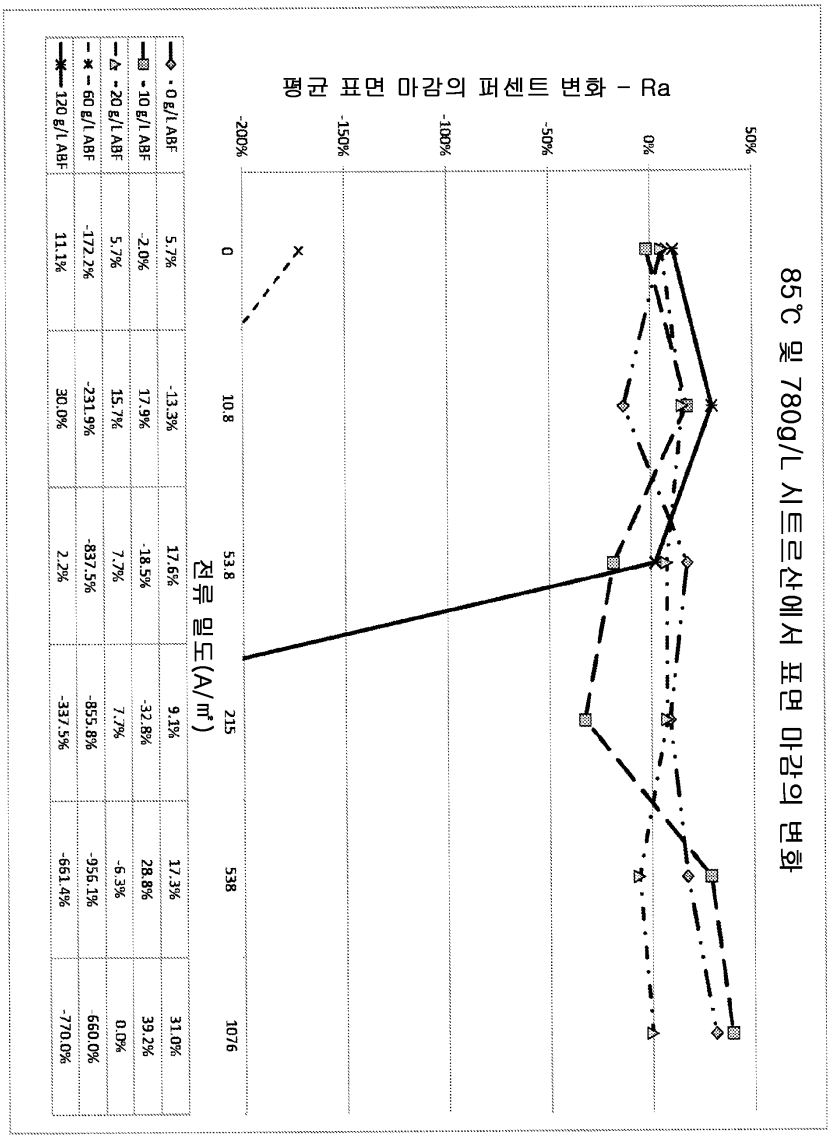
도면4h


85℃ 및 120g/L 시트르산에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
전류 밀도(A/㎡)
0
10.8
53.8
215
538
1076
0 g/l ABF
2.1%
-4.3%
0.0%
-2.3%
0.0%
-4.5%
10 g/l ABF
-45.1%
-45.2%
-59.5%
-73.8%
-47.6%
33.3%
20 g/l ABF
-23.5%
-41.3%
-19.2%
-26.3%
-15.4%
-44.9%
60 g/l ABF
-47.6%
-36.2%
-34.7%
-44.7%
-44.2%
-28.6%
120 g/l ABF
-32.7%
-51.1%
-31.4%
-64.4%
-51.1%
-38.8%

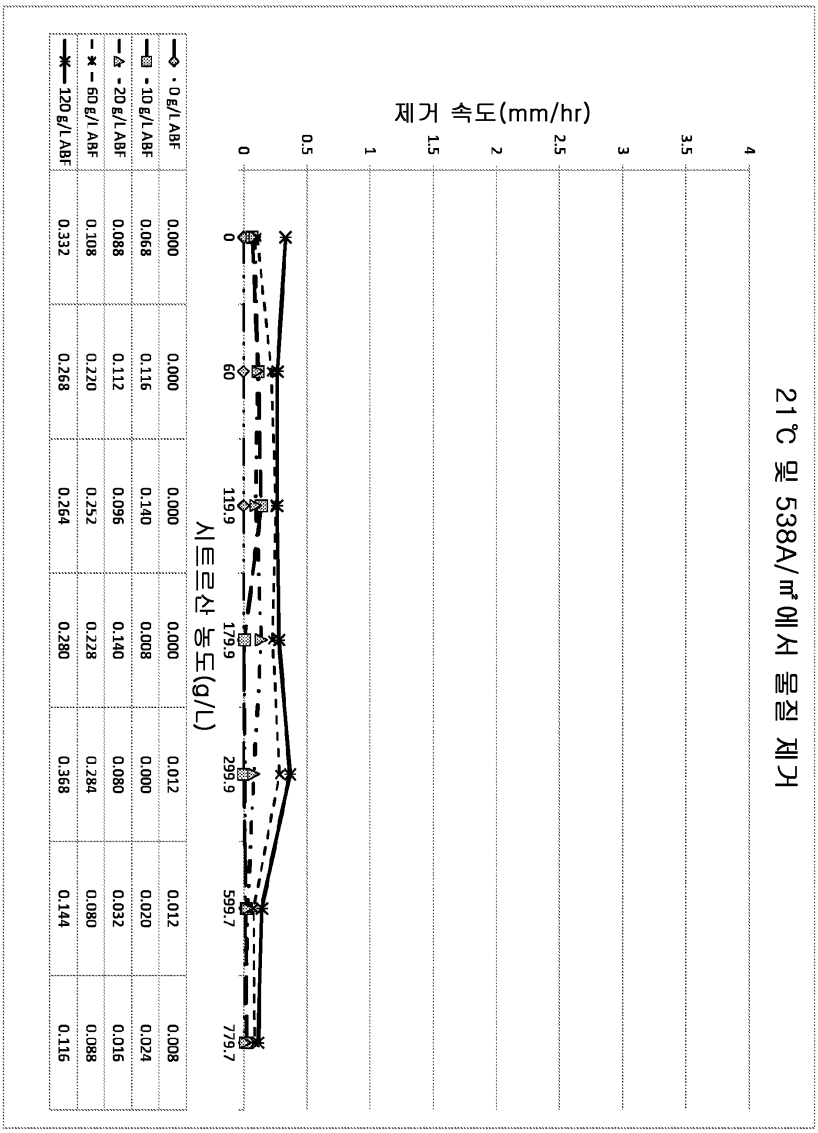
도면4i


85℃ 및 600g/L 시트르산에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
전류 밀도(A/㎡)
0
10.8
53.8
215
538
1076
0 g/l ABF
9.8%
11.9%
4.8%
9.8%
-3.6%
3.8%
10 g/l ABF
-17.0%
4.0%
-24.5%
1.9%
25.0%
24.5%
20 g/l ABF
-23.1%
-18.0%
0.0%
-54.5%
-18.4%
6.2%
60 g/l ABF
-84.4%
-64.7%
-73.6%
-41.2%
-46.3%
0.0%
120 g/l ABF
-33.3%
-28.8%
-126.4%
-172.7%
-408.3%
-1198.3%

도면4j

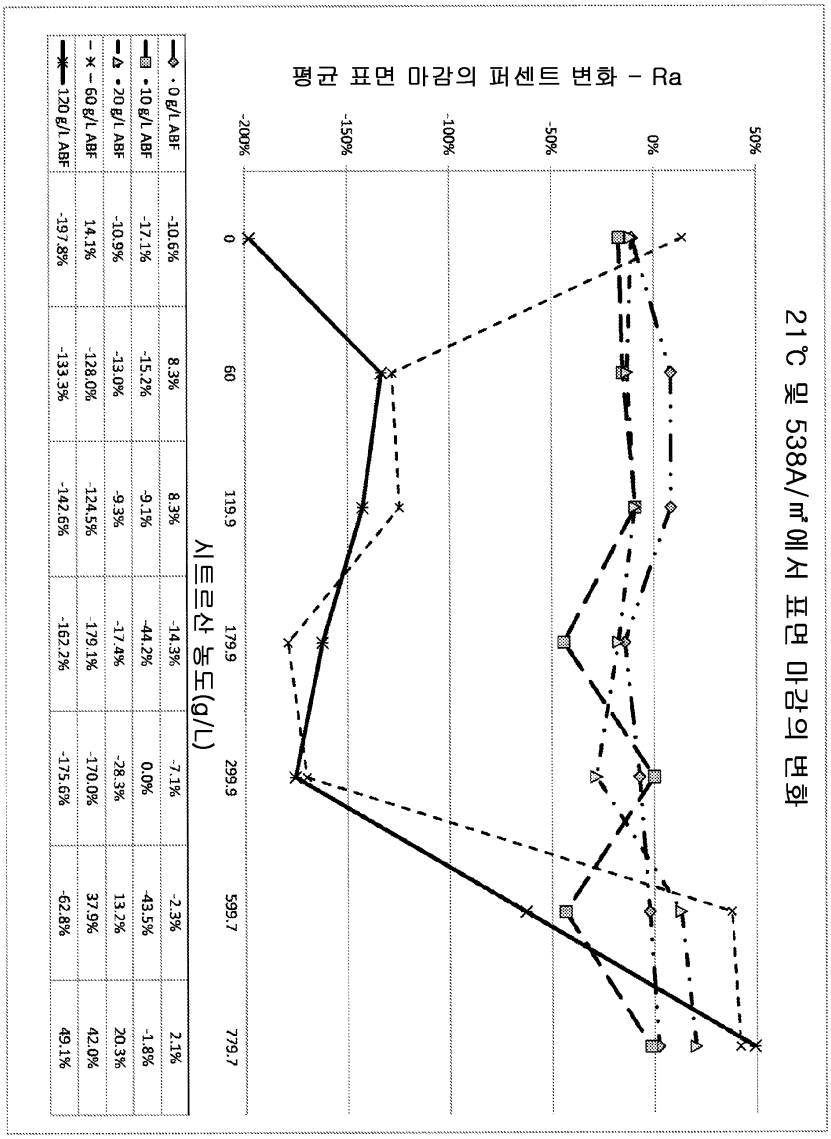

85℃ 및 780g/L 시트르산에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
전류 밀도(A/㎡)
0
10.8
53.8
215
538
1076
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
5.7% -13.3% 17.6% 9.1% 17.3% 31.0%
-2.0% 17.9% -18.5% -32.8% 28.8% 39.2%
5.7% 15.7% 7.7% 7.7% -6.3% 0.0%
-172.2% -231.9% -837.5% -855.8% -956.1% -660.0%
11.1% 30.0% 2.2% -337.5% -661.4% -770.0%

도면5a

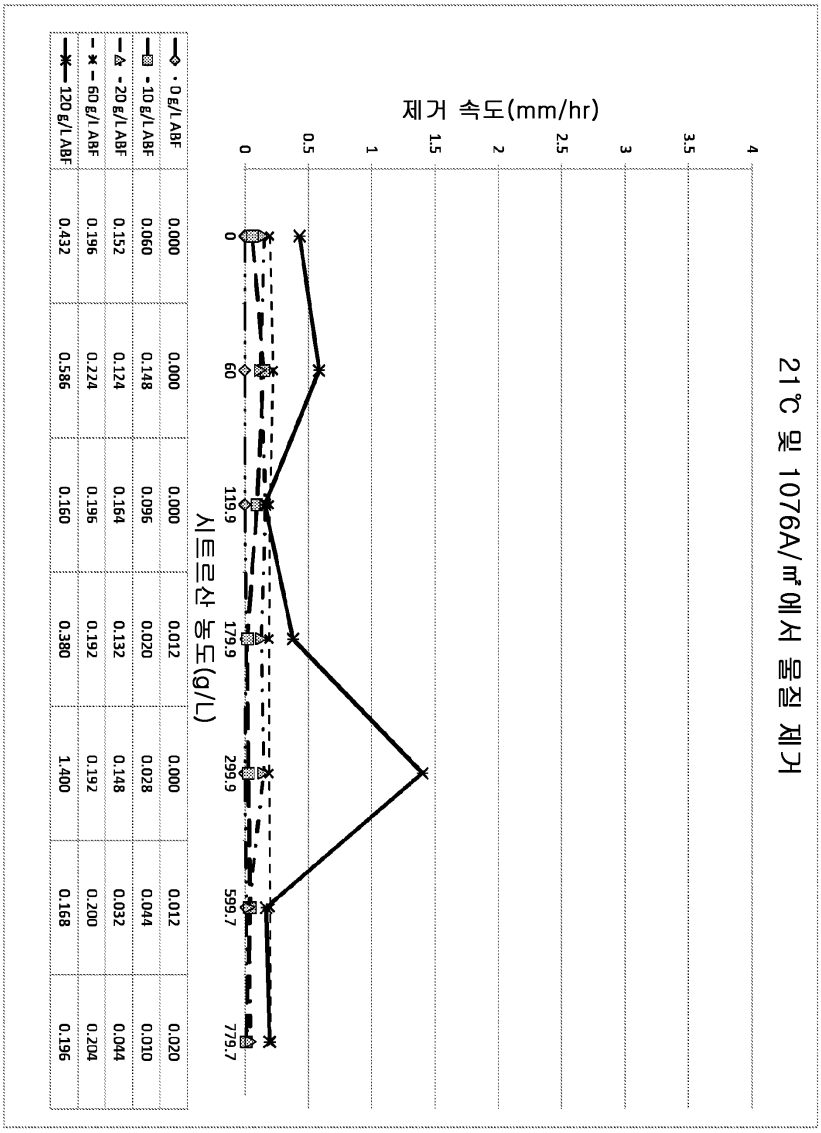


0 g/L ABF	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.012	0.008
10 g/L ABF	0.068	0.116	0.140	0.008	0.000	0.020	0.024
20 g/L ABF	0.088	0.112	0.096	0.140	0.080	0.032	0.016
60 g/L ABF	0.108	0.220	0.252	0.228	0.284	0.080	0.088
120 g/L ABF	0.332	0.268	0.264	0.280	0.368	0.144	0.116

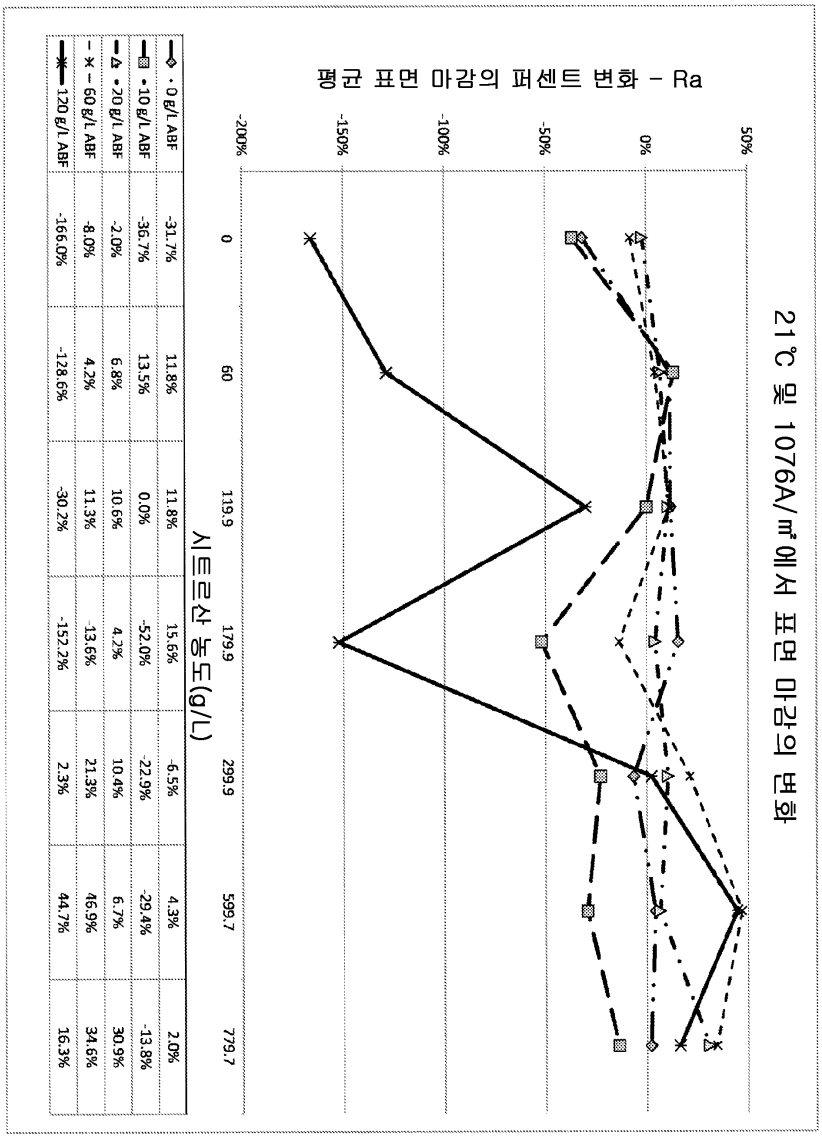
도면5b


21℃ 및 538A/㎡에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
시트르산 농도(g/L)
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
-10.6% 8.3% 8.3% -14.3% -7.1% -2.3% 2.1%
-17.1% -15.2% -9.1% -44.2% 0.0% -43.5% -1.8%
-10.9% -13.0% -9.3% -17.4% -28.3% 13.2% 20.3%
14.1% -128.0% -124.5% -179.1% -170.0% 37.9% 42.0%
-197.8% -133.3% -142.6% -162.2% -175.6% -62.8% 49.1%

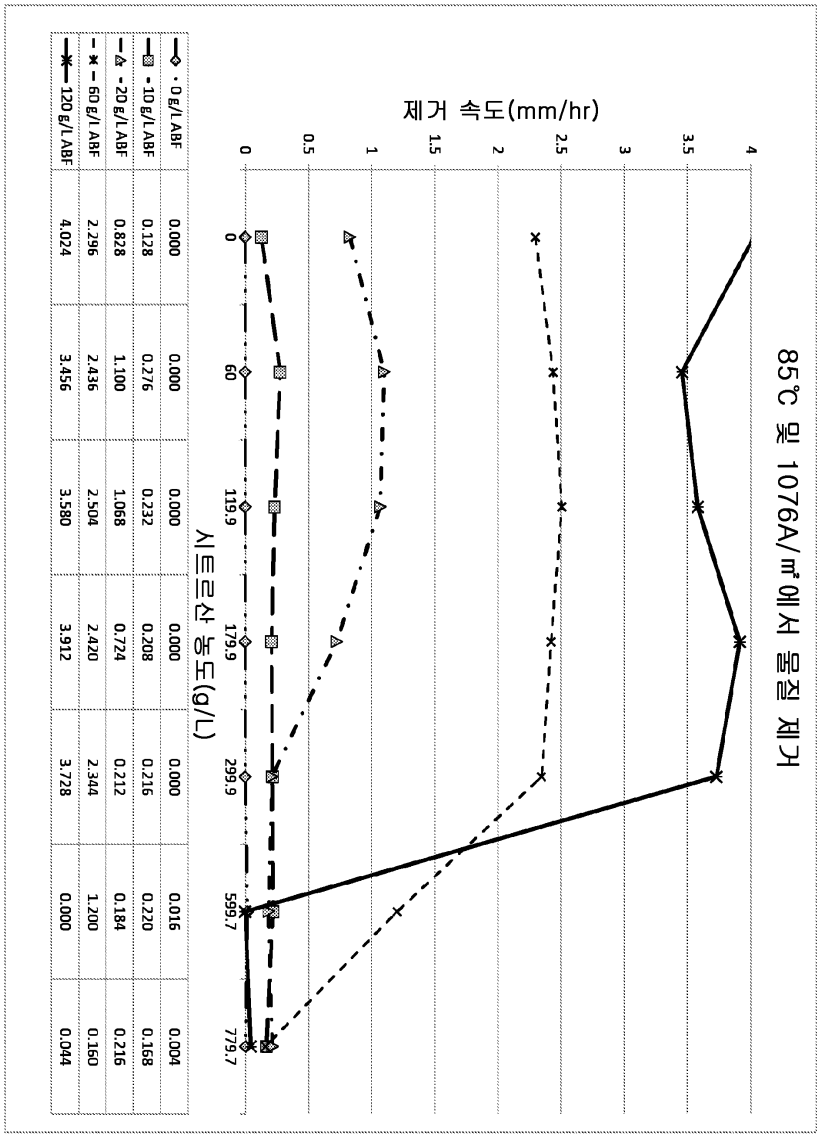
도면6a


21℃ 및 1076A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
시트르산 농도(g/L)
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0g/l ABF
10g/l ABF
20g/l ABF
60g/l ABF
120g/l ABF
0.000 0.000 0.000 0.012 0.000 0.012 0.020
0.060 0.148 0.096 0.020 0.028 0.044 0.010
0.152 0.124 0.164 0.132 0.148 0.032 0.044
0.196 0.224 0.196 0.192 0.192 0.200 0.204
0.432 0.586 0.160 0.380 1.400 0.168 0.196

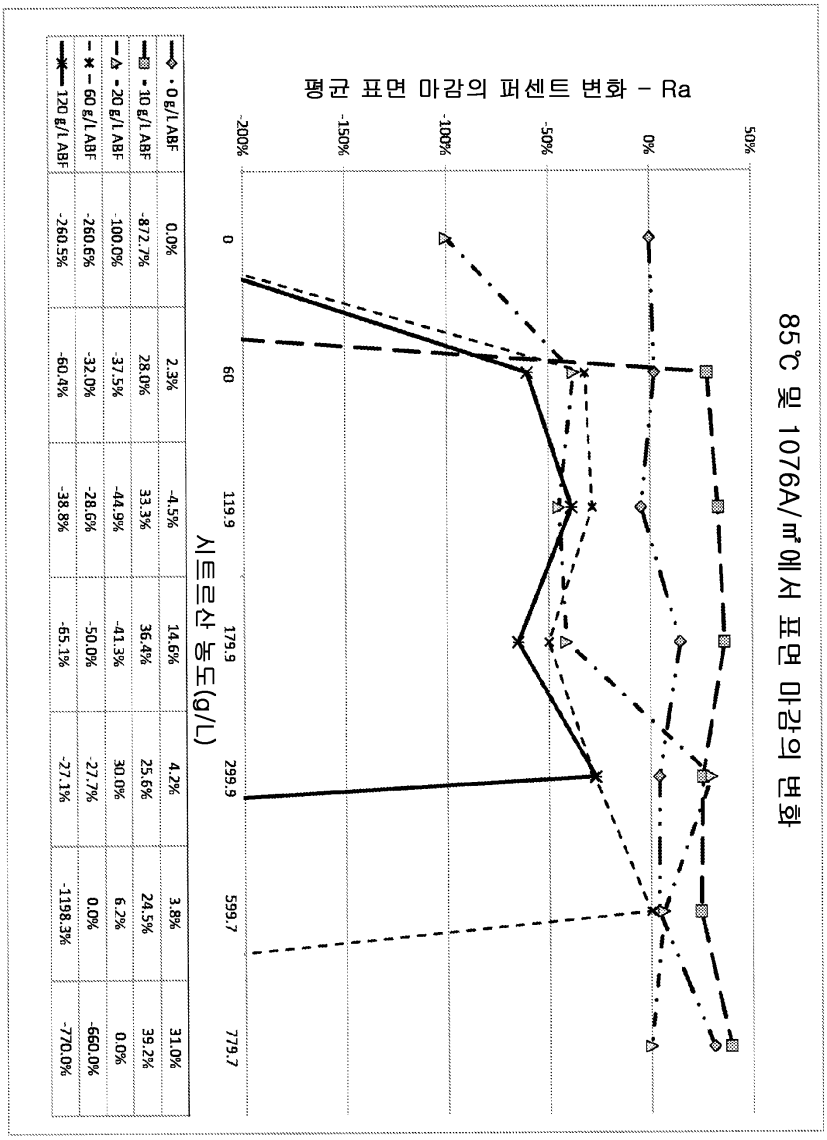
도면6b


평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
21℃ 및 1076A/㎡에서 표면 마감의 변화
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
시트르산 농도(g/L)
◆ - 0 g/L ABF
-31.7%
11.8%
11.8%
15.6%
-6.5%
4.3%
2.0%
■ - 10 g/L ABF
-36.7%
13.5%
0.0%
-52.0%
-22.9%
-29.4%
-13.8%
▲ - 20 g/L ABF
-2.0%
6.8%
10.6%
4.2%
10.4%
6.7%
30.9%
× - 60 g/L ABF
-8.0%
4.2%
11.3%
-13.6%
21.3%
46.9%
34.6%
✱ - 120 g/L ABF
-166.0%
-128.6%
-30.2%
-152.2%
2.3%
44.7%
16.3%

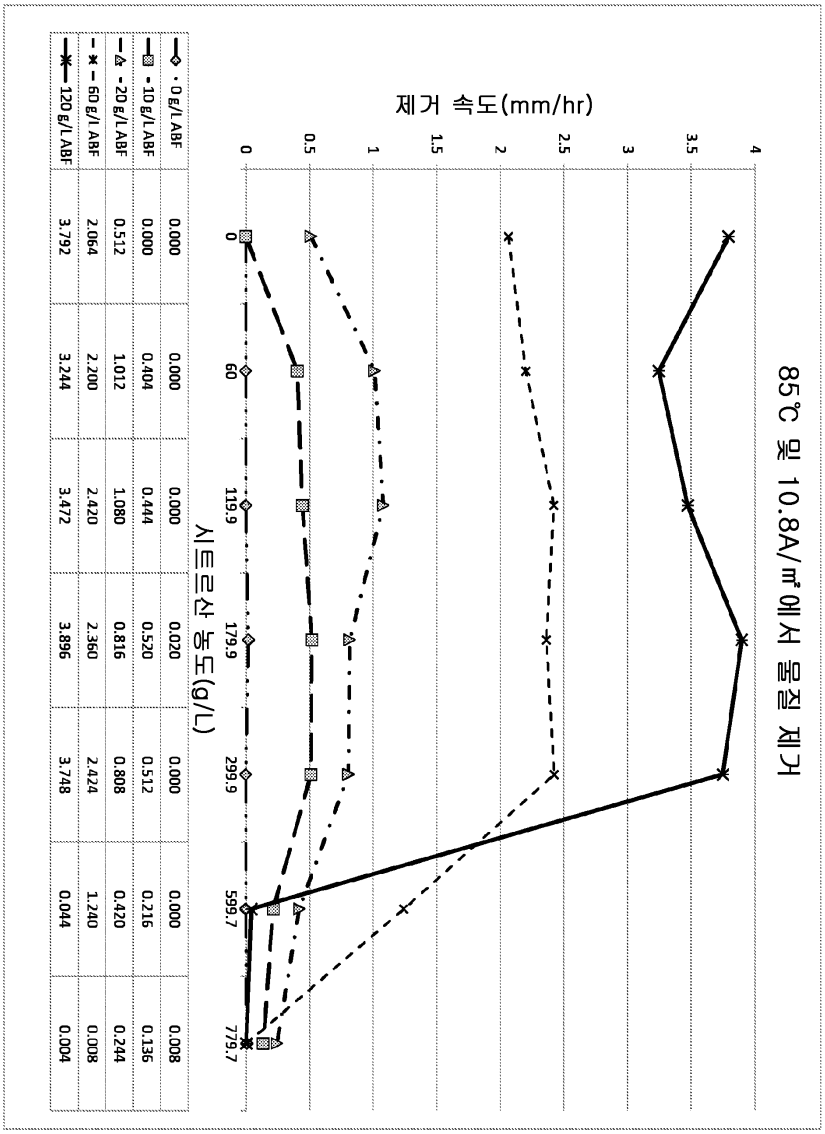
도면7a


85℃ 및 1076A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0g/L ABF
10g/L ABF
20g/L ABF
60g/L ABF
120g/L ABF
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.016 0.004
0.128 0.276 0.232 0.208 0.216 0.220 0.168
0.828 1.100 1.068 0.724 0.212 0.184 0.216
2.296 2.436 2.504 2.420 2.344 1.200 0.160
4.024 3.456 3.580 3.912 3.728 0.000 0.044

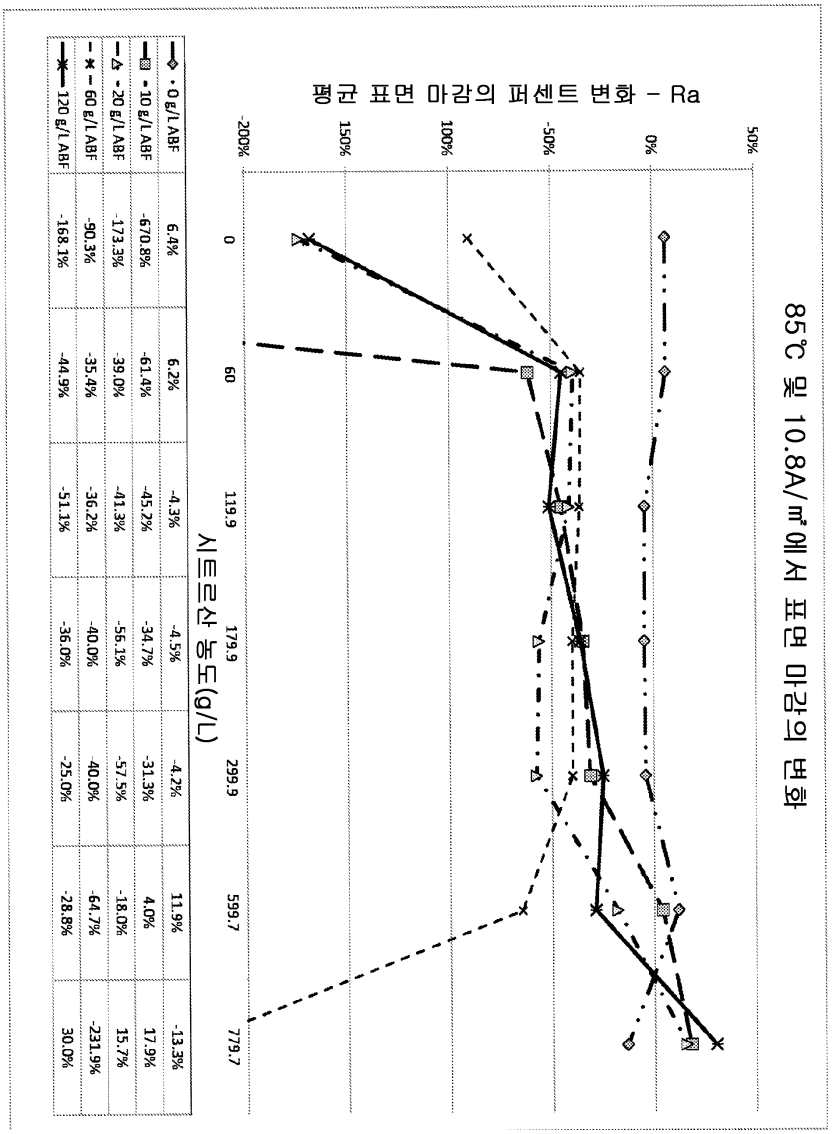
도면7b


85℃ 및 1076A/㎡에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
시트르산 농도(g/L)
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
0.0% 2.3% -4.5% 14.6% 4.2% 3.8% 31.0%
-872.7% 28.0% 33.3% 36.4% 25.6% 24.5% 39.2%
-100.0% -37.5% -44.9% -41.3% 30.0% 6.2% 0.0%
-260.6% -32.0% -28.6% -50.0% -27.7% 0.0% -660.0%
-260.5% -60.4% -38.8% -65.1% -27.1% -1198.3% -770.0%

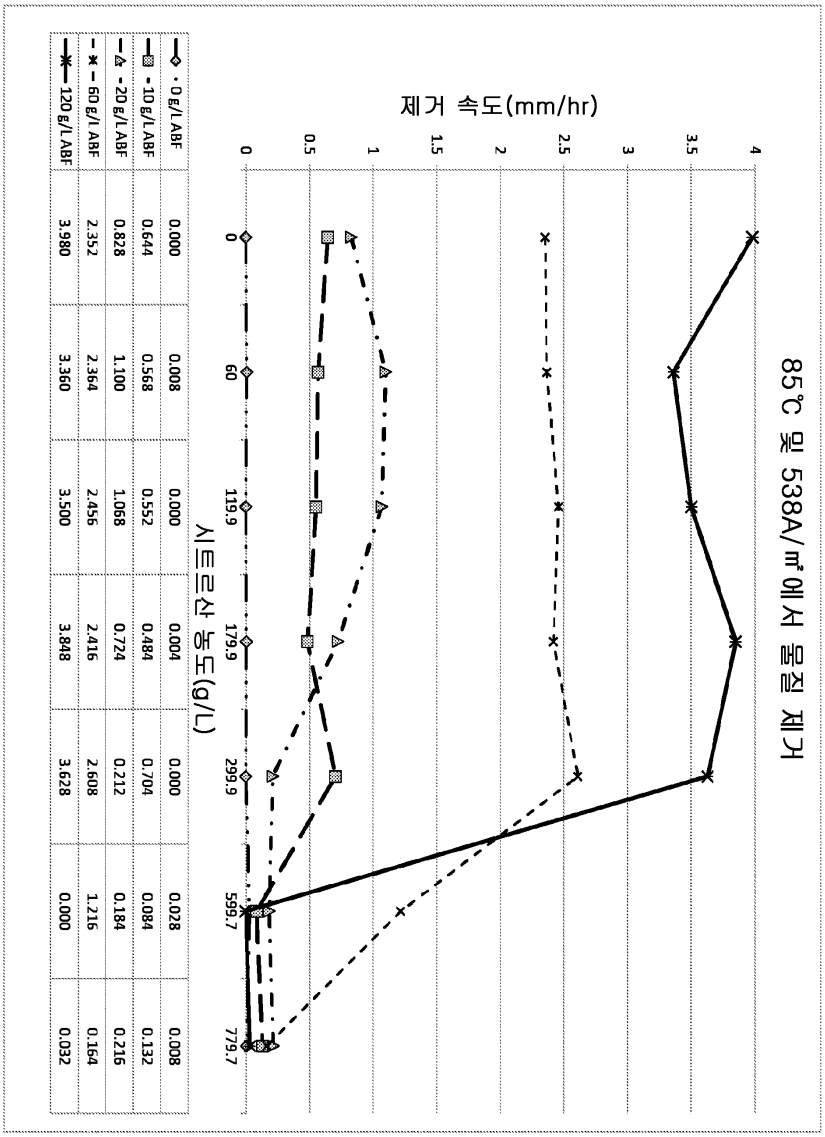
도면8a


85℃ 및 10.8A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0g/L ABF
10g/L ABF
20g/L ABF
60g/L ABF
120g/L ABF
0.000 0.000 0.000 0.020 0.000 0.000 0.008
0.000 0.404 0.444 0.520 0.512 0.216 0.136
0.512 1.012 1.080 0.816 0.808 0.420 0.244
2.064 2.200 2.420 2.360 2.424 1.240 0.008
3.792 3.244 3.472 3.896 3.748 0.044 0.004

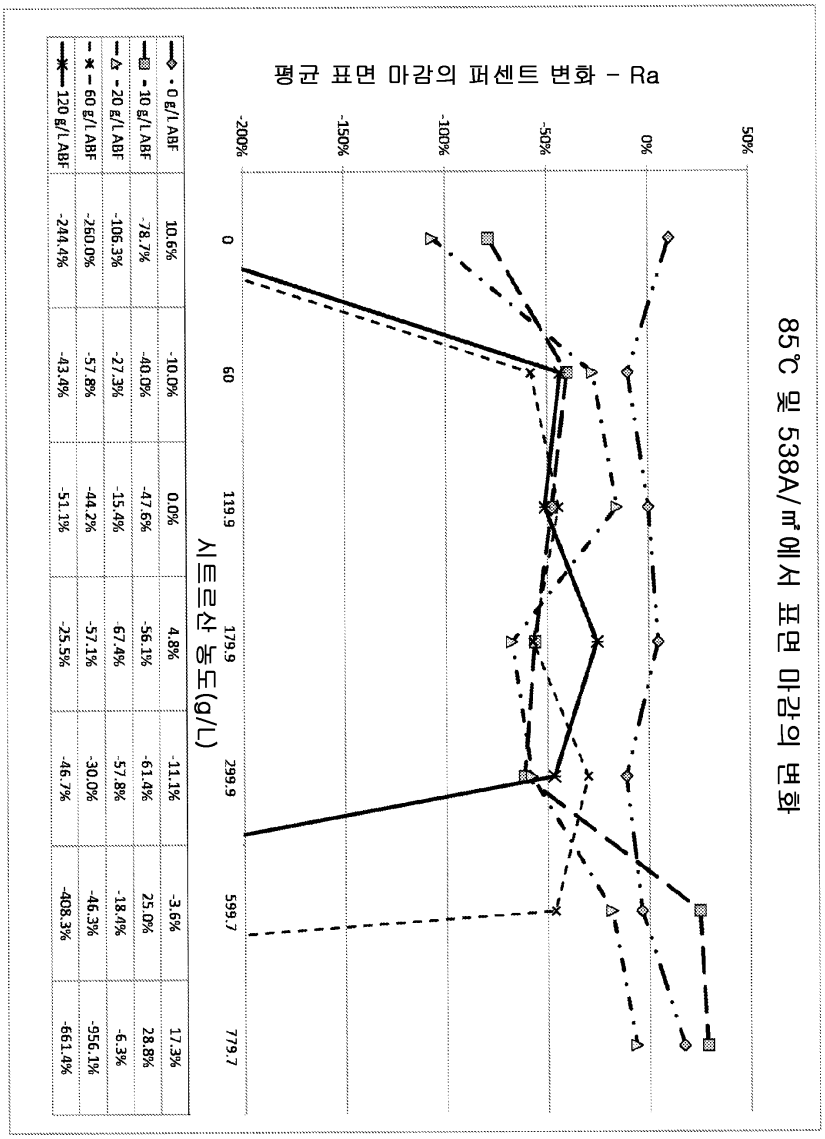
도면8b


85℃ 및 10.8A/㎡에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
100%
150%
-200%
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
시트르산 농도(g/L)
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
6.4% 6.2% -4.3% -4.5% -4.7% 11.9% -13.3%
-670.8% -61.4% -45.2% -34.7% -31.3% 4.0% 17.9%
-173.3% -39.0% -41.3% -56.1% -57.5% -18.0% 15.7%
-90.3% -35.4% -36.2% -40.0% -40.0% -64.7% -231.9%
-168.1% -44.9% -51.1% -36.0% -25.0% -28.8% 30.0%

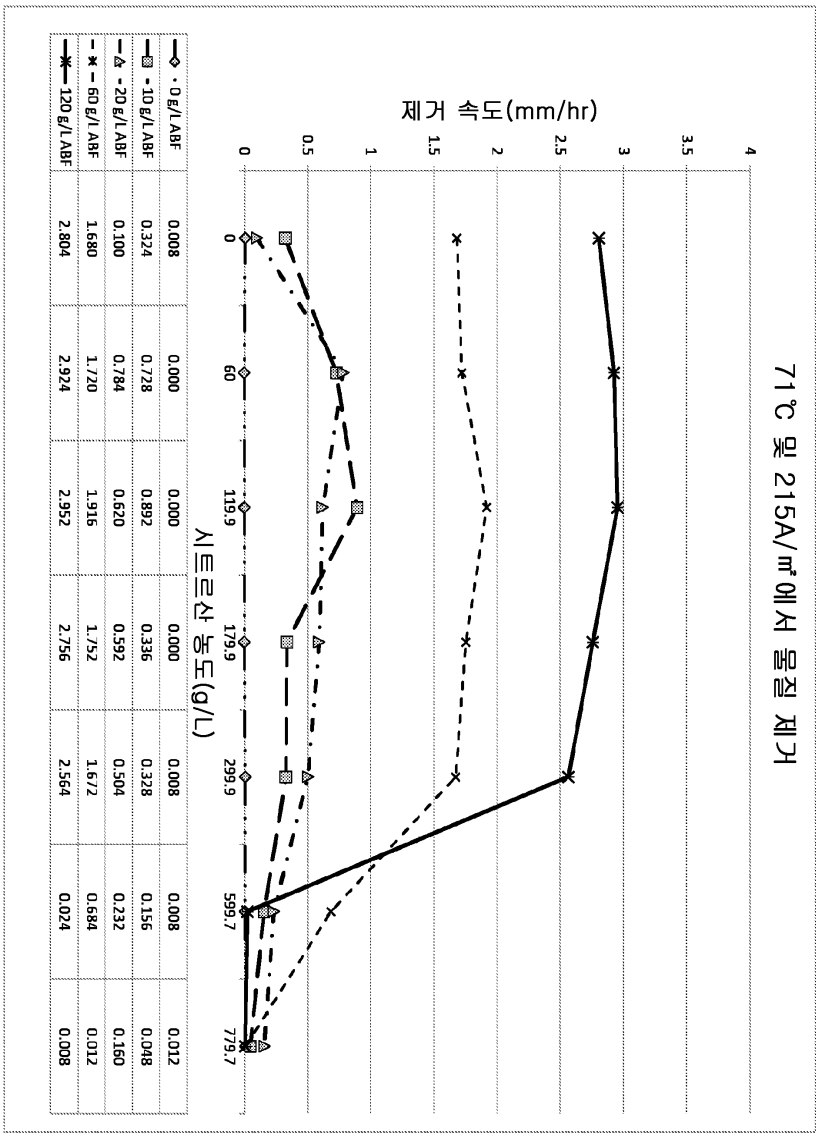
도면9a


85℃ 및 538A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
시트르산 농도(g/L)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.000 0.008 0.000 0.004 0.000 0.028 0.008
0.644 0.568 0.552 0.484 0.704 0.084 0.132
0.828 1.100 1.068 0.724 0.212 0.184 0.216
2.352 2.364 2.456 2.416 2.608 1.216 0.164
3.980 3.360 3.500 3.848 3.628 0.000 0.032

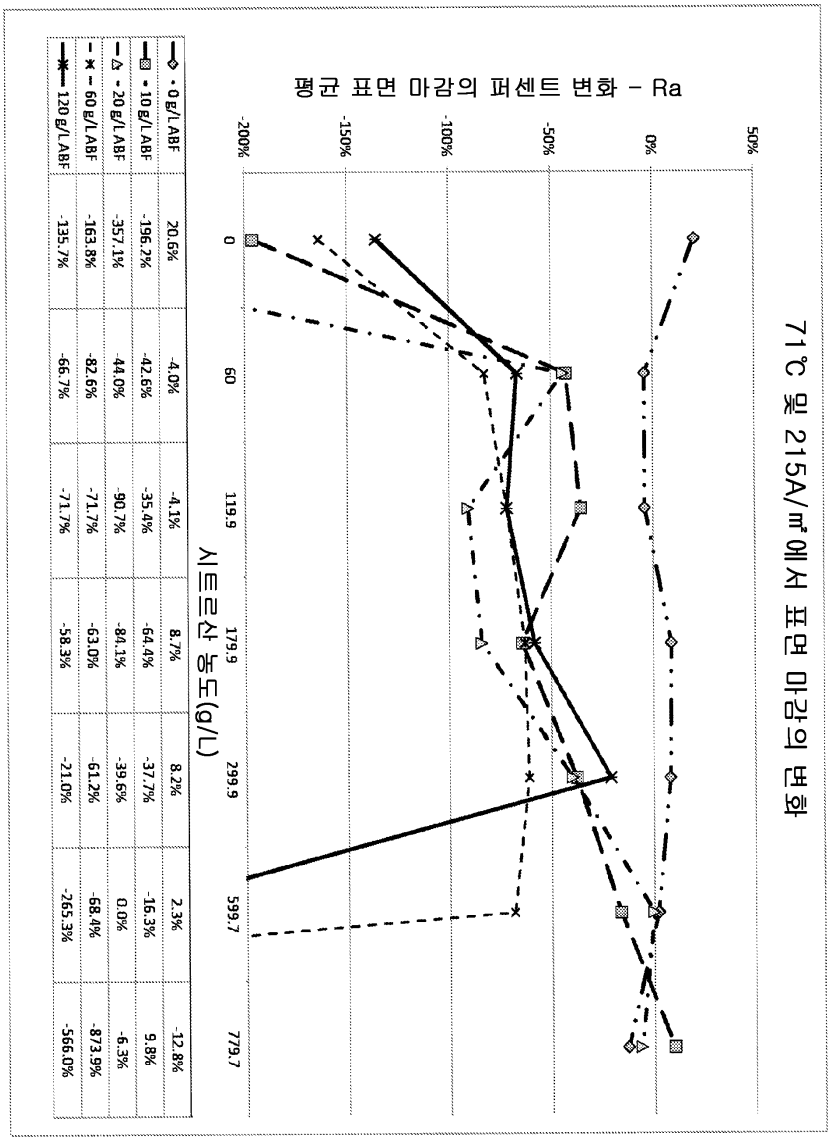
도면9b


85℃ 및 538A/㎡에서 표면 마감의 변화
평균 표면 마감의 퍼센트 변화 - Ra
50%
0%
-50%
-100%
-150%
-200%
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
시트르산 농도(g/l)
0 g/l ABF
10 g/l ABF
20 g/l ABF
60 g/l ABF
120 g/l ABF
10.6% -10.0% 0.0% 4.8% -11.1% -3.6% 17.3%
-78.7% -40.0% -47.6% -56.1% -61.4% 25.0% 28.8%
-106.3% -27.3% -15.4% -67.4% -57.8% -18.4% -6.3%
-260.0% -57.8% -44.2% -57.1% -30.0% -46.3% -956.1%
-244.4% -43.4% -51.1% -25.5% -46.7% -408.3% -661.4%

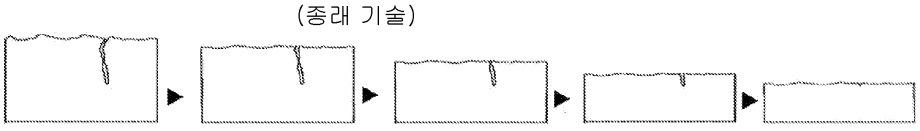
도면10a


71℃ 및 215A/㎡에서 물질 제거
제거 속도(mm/hr)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
시트르산 농도(g/L)
0
60
119.9
179.9
299.9
599.7
779.7
0 g/L ABF
10 g/L ABF
20 g/L ABF
60 g/L ABF
120 g/L ABF
0.008 0.000 0.000 0.000 0.008 0.008 0.012
0.324 0.728 0.892 0.336 0.328 0.156 0.048
0.100 0.784 0.620 0.592 0.504 0.232 0.160
1.680 1.720 1.916 1.752 1.672 0.684 0.012
2.804 2.924 2.952 2.756 2.564 0.024 0.008

도면10b



도면11



도면12

