

エチレングリコールを電解液とする Nb 電解研磨法の開発

DEVELOPMENT OF Nb ELECTROPOLISHING USING ETHYLENE GLYCOL ELECTROLYTE SOLUTION

後藤剛喜[#]

Takeyoshi Goto[#]

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

Abstract

Electropolishing (EP) is used for the surface treatment of Nb cavities used in superconducting accelerators. In this study, the use of fluoride salts dissolved in organic solvents such as ethylene glycol and formamide was investigated as an alternative to hydrofluoric acid and sulfuric acid, which are commonly used as electrolytes for the EP treatment of Nb materials. Those solvents have a high flash point, high availability, and high relative permittivity. It was found that an electrolyte solution of ammonium fluoride dissolved in ethylene glycol (2 M) could be used for mirror finish, but repeated use of this electrolyte resulted in the formation of whitish oxide layer on the treated surface. The solution life was increased fivefold by mixing it with formamide, which has a higher relative permittivity than ethylene glycol.

1. 緒言

国際リニアコライダー(ILC)計画、X線自由電子レーザーなどの超伝導加速器の建設には、高効率で電子を加速させるための Nb 製の空洞が数百、数千本もの規模で必要になる。Nb 空洞が高い超伝導高周波(SRF)共振性能を有するためには、電解研磨(EP)による空洞内面の平滑処理が必要となる[1]。これは、空洞が高純度の Nb 板からプレスで整形された部品を電子ビーム溶接によって組み立てられるため、その内面には傷、溶接痕、異物の吸着などによる無数の表面構造がしやすい。そうした構造は、マイクロ波照射によって field emission 源となってしまう。比較的大きな構造を取り除くために機械研磨(MP)がなされるが、MP 後の表面には削りカスや研磨剤が残留し、それらは洗浄で除去しきることは困難である。また MP 後の表面の結晶構造には力学的に歪みや破壊が起こるため、その後に熱アニール処理を行っても構造が緩和しきらずに十分な SRF 性能が出ない可能性も指摘されている。そのため、MP がなされた Nb 空洞は、その表面を $\sim 100 \mu\text{m}$ 程度は削らないと高い SRF 性能は期待できない[2]。非接触でカスが出ない研磨法としてかつてはフッ酸、硝酸、リン酸の混酸を用いた緩衝化学研磨(BCP)が用いられていた。しかし Nb の結晶面によって研磨液による溶解速度が微妙に異なるため、BCP 処理後の表面には結晶粒界面が浮き出てしまい[3]、十分な SRF 性能が得られない。そのため現在では、表面の最終研磨には結晶面が浮き出てきにくい EP 処理を行うことが一般的であり、ILC 計画の空洞製造プロトコールにも EP 処理が含まれると思われる[4]。

Nb 材の EP 法には一般的にフッ酸/硫酸の混酸(1/9、体積比)が電解液として用いられている[5]。これは Nb をアノード材とし、陽極酸化で形成させた Nb 上の酸化膜をフッ酸で溶解させる。様々な条件を整えることで Nb 表面は鏡面になる。しかしこの手法はフッ酸はガスとしても液体としても取扱が非常に危険で、漏洩時の環境負荷も高

いため、化学安全と漏洩防止対策に非常にコストがかかる。そこで電解液にフッ酸を用いない手法がいくつか提案されている。有機溶媒と高酸化剤である過塩素酸と有機溶媒の混合や、 $-70 \sim -30 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件でメタノール-硫酸混合液[6]、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件で塩化コリンと尿素の共晶溶媒にフッ化アンモニウムを溶解したもの[7]などがあるが、Nb 空洞の処理にはいずれも適していない。また直流ではなくミリ秒のパルス電流を用いるバイポーラー EP 法を用いると 2 M 程度の硫酸水溶液で研磨が可能と報告[8]されているが、エネルギー効率が直流法よりも非常に低いため、内面積($\sim 9000 \text{ cm}^2$)の広い 9 セル 1.3GHz Nb 空洞のようなものの処理には適していない。そこで KEK では有機溶媒を電解液とする Nb 材の EP 法の開発を進めている。この手法の利点として、1)フッ酸を用いない、2)電解液に水分子がほとんど無いので表面酸化膜が剥がれた際に水素が Nb 内部に取り込まれない、という利点がある。様々な有機溶媒から、引火点が高く(火災の危険性が低い)、入手性が良く(コストが安い)、比誘電率が高い(様々な塩を溶かす)ものが候補となるが、本発表ではエチレングリコールとホルムアミドを溶媒とし、フッ化物塩を溶解した電解液で検討した結果について報告する。

2. 実験

EP 処理する Nb 基板には空洞製造に用いられる高純度 Nb 板(東京電解、結晶粒サイズ: $\sim 50 \mu\text{m}$, RRR = ~ 200)を用いた。Nb 基板はポリプロピレン製のホルダーで固定し、片面だけが研磨されるようにした(反応面積: 1 cm^2)。カソード材は Al、Pt、Ti、ハステロイ(NiCr)(反応面積: $\sim 14 \text{ cm}^2$)を用い、電極間の距離は 40 mm とした。通電中にカソードから気泡が観察されたので、気泡がアノード材に吸着することを防ぐために、テフロンメッシュカバーをカソードに被せた。電解液には溶媒にエチレングリコール、ホルムアミド、溶質には様々なフッ化物塩を検討した。電解液の体積は 150 mL とし、水浴で $10\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で最適な温度条件を検討した。印加電圧は $0\text{-}50 \text{ V}$ の範囲で検討した。研磨した Nb 基板は純水で超音波洗浄した。研磨した Nb 表面をまず目視で鏡面性や大きな表面構造の有

[#] gotota@post.kek.jp

無を確認し、SEM-EDS で評価した(加速電圧: 15 kV、Miniscope TM3000、日立ハイテク)。

3. 結果と考察

ここでは処理した表面が鏡面になった最適条件を2例、紹介する。一つ目はフッ化アンモニウム(2 M)をエチレングリコールに溶解した電解液である。Figure 1 にその電解液で鏡面処理した基板を示す(印加電圧: 40 V、電流密度: 70~80 mA/cm²、研磨速度: 40~50 μm/hrcm²、処理時間: 1 hr、カソード材: Al)。最適な印加電圧は 40 V であった。これより低い電圧で処理すると表面には薄く白い酸化膜が形成された。この白い酸化膜の形成には、電解液に微量に含まれている水分子が関係していると考えられる。40 V より低い電圧では Nb 表面近傍の水分子の電気分解反応が起こらないために水分子が酸化膜の形成に寄与し、40 V 程度では水分子が電気分解されるためその現象は起こらない。また最適な液温は~15 °C であった。液温が 20 °C 程度まで上がると 40 V でも処理面には薄く酸化膜が形成された。電流密度は従来のフッ酸-硫酸のものよりも倍以上高く、研磨速度が 2 倍以上速くなる利点がある。

この電解液の問題点は電荷液の寿命が比較的短いことであった。Figure 2 に 100 μm/cm² 研磨した後に、同じ電解液で処理した Nb 基板の写真を示す。処理した表面は鏡面にならず、厚く白い酸化膜が形成された。この原因には反応の進行により、表面酸化膜と反応するフッ化物濃度が下がった、大気中の水が溶け込んで電解液中の水分子濃度が上がった、反応の生成物である Nb 酸化物が鏡面反応を阻害している、などが考えられる。この電解液の寿命を 9 セル 1.3GHz 空洞(処理面積:9000 cm²)の 20 μm の EP 処理 1 回に単純に当てはめると 270 L もの電解液が必要となる。

電解液の寿命を延ばすため、表面酸化膜を電圧変動で剥がす dynamic polarization(動的分極)法[9]を試みた。上記の電解液でのその最適の電解条件は、最初の 15

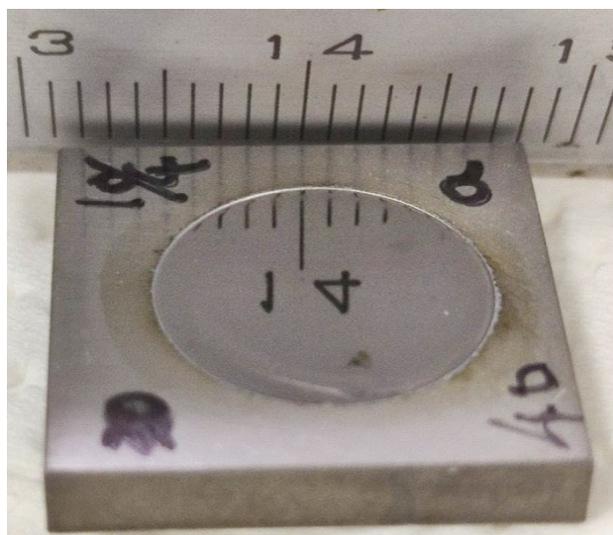


Figure 1: Nb substrate EP treated with electrolyte containing ammonium fluoride (2 M) dissolved in ethylene glycol.

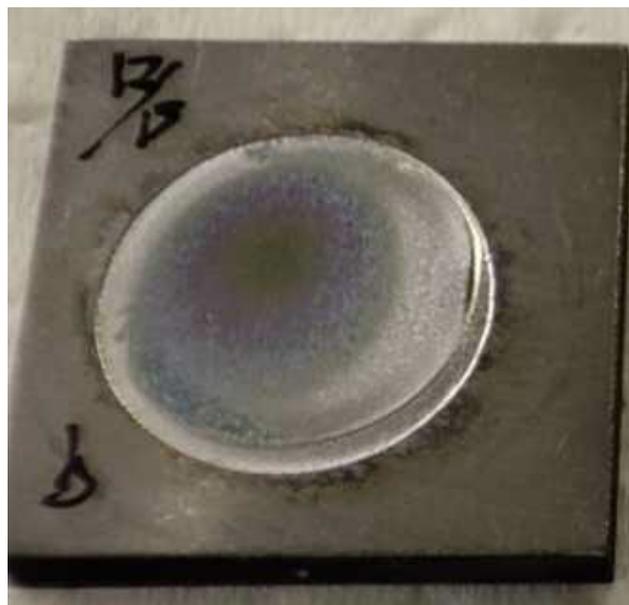


Figure 2: 100 μm/cm² polished and then EP treated Nb substrate with the same electrolyte.

min を 40 V (~80 mA/cm²) を印加し、その後に 40 V から 35 V へ変化(変化率: -0.1 V/5 sec)を 11 回繰り返す。Figure 3 に示すように、この条件で処理した基板は同じ処理時間で鏡面が得られた。またこの手法を用いると電解液の寿命が 2.5 倍の 250 μm/cm² まで鏡面処理が可能であると分かった。これは 9 セル空洞の 20 μm 研磨に必要な電解液の体積は 108 L になる。



Figure 3: EP-treated Nb substrate by dynamic polarization.

さらなる電解液の長寿命化を目指し、エチレングリコール($\epsilon_r = 41$ at 20 °C)よりも比誘電率が高いホルムアミド(111)を混合させた電解液の検討を行った。これは電解液の比誘電率を上げることで、Nb 表面から遊離する Nb 酸化生成物が表面近傍に留まらずに溶液中に拡散されることを狙ったことである。様々なフッ化物塩、エチレングリコール、ホルムアミドの組み合わせで鏡面処理になる

EP 条件を検討したところ、その最適条件は 1 M フッ化物塩(KF or NH_4F)、溶媒はエチレングリコールとホルムアミドの混合(1:1、体積比)、液温は 10~25°C、電解条件は 40 V(100~150 mA/cm²)で、その研磨速度は~100 $\mu\text{m}/\text{hr}\text{cm}^2$ であった。Figure 4 にこの条件で処理した Nb 基板を示す。この電解液では上記の電解液よりも鏡面になる温度範囲が広がり、空洞処理に望ましいものとなっている。この条件での電解液の寿命は~500 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ であり、ホルムアミド無しでの条件の 5 倍となっている。これを上の 9 セルの EP 処理条件に当てはめると 50 L になる。今後はこの電解液に動的分極法を適用し、さらなる電解液の長寿命化を試みる予定である。

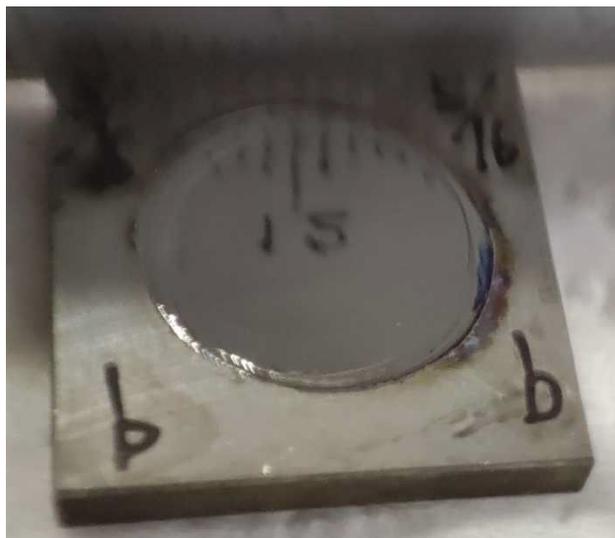


Figure 4: Nb substrate EP treated with 1 M NH_4F , ethylene glycol and formamide (1:1, v/v).

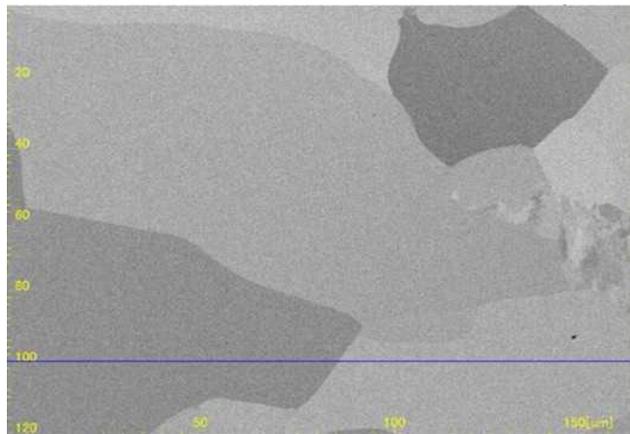


Figure 5: SEM image of the Nb substrate treated with 2 M NH_4F in ethylene glycol.

Figure 5 にフッ化アンモニウム(2 M)-エチレングリコールで鏡面処理した基板の SEM 像を示す。表面粗さの分析から R_a は $0.08 \pm 0.01 \mu\text{m}$ であった。また X 線元素分析

から、処理面から炭素やフッ素は検出されず、従来のフッ酸-硫酸で処理した面と変わらない結果であった。このことからこのエチレングリコール-フッ化物塩での EP 処理は Nb 空洞にも適用できると考えられる。

4. 結論

本発表では Nb 材の EP 処理に電解液として一般的に用いられているフッ酸-硫酸に代わるものとして、引火点が高く入手性が良く、比誘電率が高いエチレングリコール、ホルムアミドを用いた EP 法を検討した。その結果、フッ化物塩のエチレングリコール溶液を用いることで Nb 材の鏡面処理が可能であると分かった。しかしその問題点として電解液の寿命がフッ酸-硫酸のものよりも短く、それは大気中の水分子や反応生成物に由来すると考えられる。そこでより比誘電率が高いホルムアミドを混ぜたところ、液の寿命が 5 倍程度長くなること分かった。今後は 1)動的分極法を用いてフッ化物塩のエチレングリコール+ホルムアミド溶液の寿命をさらに延ばすこと、2)1 セル空洞のような大きな Nb のワーク材に本手法を適用することを試みる。また本手法の EP 反応メカニズムはほとんど分かっていない。そこで EP 処理に使用する前後の電解液の化学分析、回転円盤電極法による Nb 表面上拡散層の電気的性質の分析、顕微ラマン分光法による拡散層の分析を行うことで、その反応メカニズムを明らかにしていく。

参考文献

- [1] K. Saito *et al.*, “R and D of superconducting cavities at KEK”, Proc. 4th Work. RF Supercond., Tsukuba, Japan, 1989, vol. 2, pp. 635-694.
- [2] K. Saito *et al.*, “Superiority of Electropolishing over Chemical Polishing on High Gradients”, Particle Accelerators, 1998, vol. 60, pp. 193-217.
- [3] J. Mammosser, “Types of Chemical and Mechanical Surface Processing for SRF Cavities”, USPAS Course, 2015.
- [4] T. Saeki *et al.*, “Studies of Fabrication Procedure of 9-Cell SRF Cavity for ILC Mass-Production at KEK”, IPAC 2014 Proc. 5th Int. Part. Accel. Conf. 2014, pp. 2528–2530.
- [5] H. Tian *et al.*, “The Mechanism of Electropolishing of Niobium in Hydrofluoric-Sulfuric Acid Electrolyte”, J. Electrochem. Soc., 2008, vol. 155, pp. D563.
- [6] P. Barnes *et al.*, “Electropolishing valve metals with a sulfuric acid-methanol electrolyte at low temperature”, Surf. Coatings Tech., 2017, vol. 347, pp. 150–156.
- [7] Q. Chu *et al.*, “Electropolishing Behavior of Niobium in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents”, Appl. Surf. Sci., 2021, vol. 550, pp. 149322.
- [8] H. Tian *et al.*, “HF-Free Bi-Polar Electropolishing for Application on Multi-Cell Elliptical Cavities”, 19th International Conference on RF Superconductivity, Germany, 2019.
- [9] K. Fushimi *et al.*, “Anodic Dissolution of Titanium in NaCl-Containing Ethylene Glycol”, Electrochim. Acta 2008, vol. 53, pp. 3371–3376.