

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

#後藤 剛喜

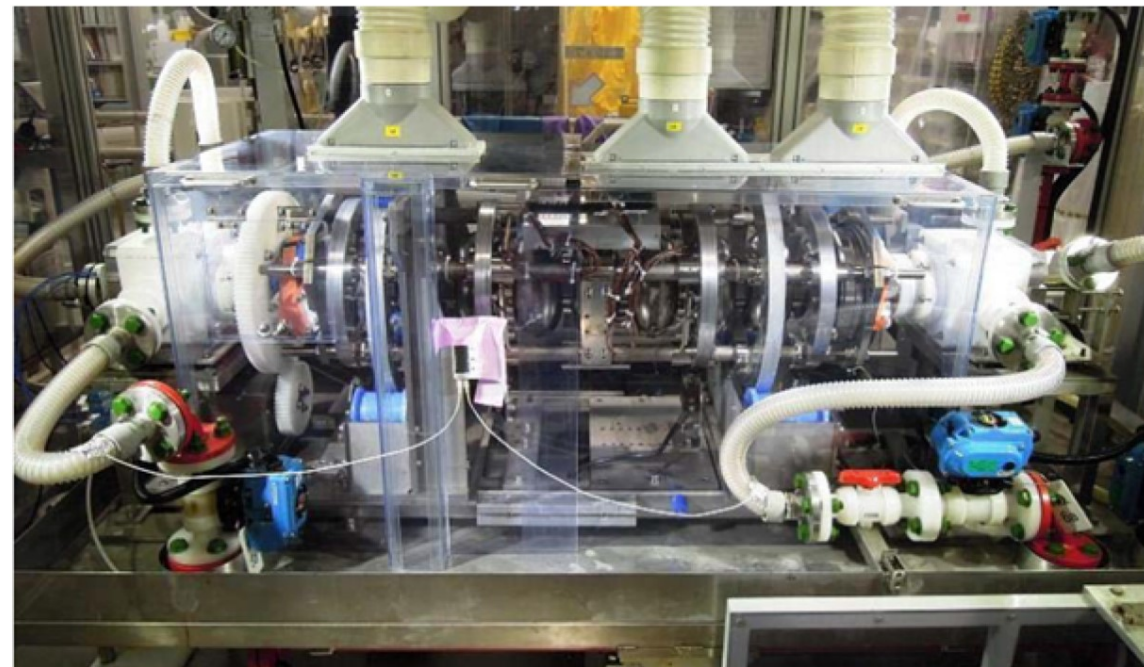
高エネルギー加速器研究機構 (KEK)



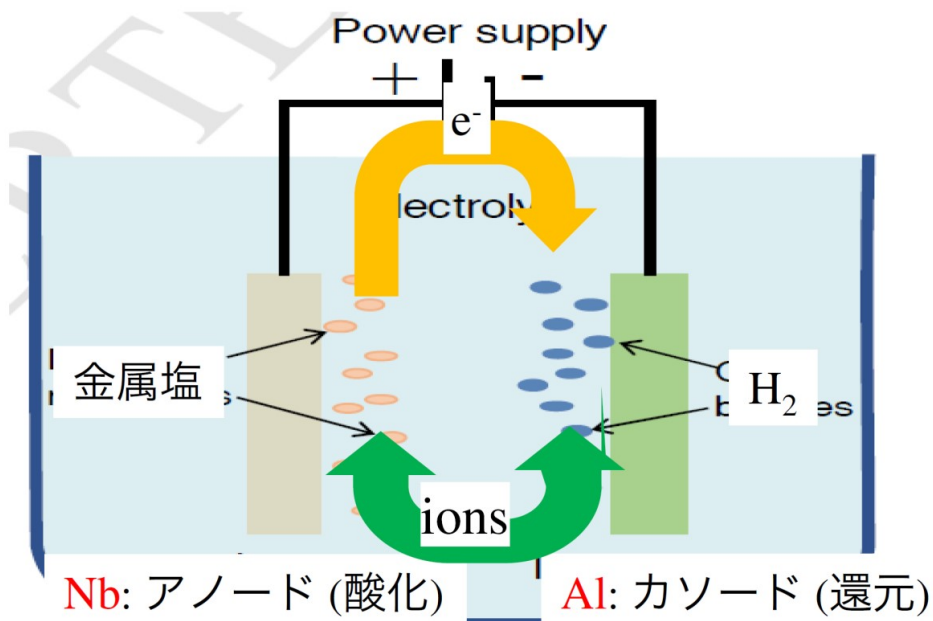
緒言

なぜ超伝導加速空洞(Nb)に電解研磨(EP)処理が必要か

- 高い超伝導高周波(SRF)共振性能のためには、Nb空洞内面の平滑性が必要。
 - 製造直後の空洞表面には傷、溶接痕など表面構造がある
- >> 機械研磨や化学研磨での表面処理
- 化学研磨の問題点: Nbの結晶面によって反応速度が異なるため、表面が凸凹になる。
 - 機械研磨の問題点:
 - 1) 削りカス、研磨剤などがNb表面に残る
 - 2) Nb表面の結晶構造が応力で歪む (アニールでは緩和しきれない?)
- >> 非接触で削りカスが出ず、応力をかけずになめらかに仕上げることができるEP処理が高いSRFを有する空洞を製造するために必要。



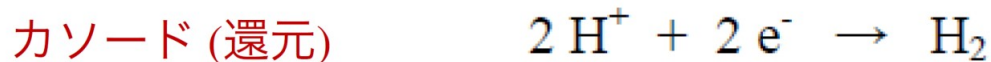
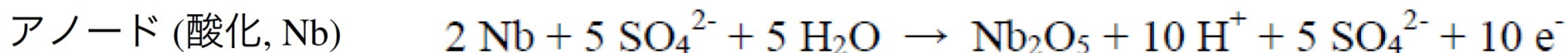
Nb材の電解研磨 (EP): 非接触で結晶の粒界が浮き出てこない研磨法



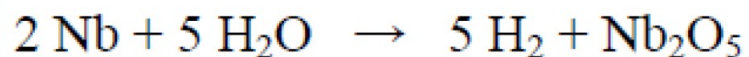
電解溶液

- フッ化水素酸 : 濃硫酸 = 1 : 9 (体積比)
(非常に危険)
- >> HF: Nb酸化膜の溶解
- >> H₂SO₄: 酸化膜の水酸化と触媒

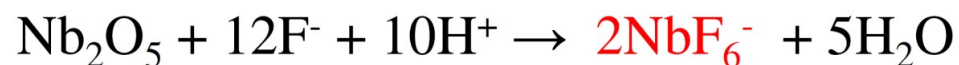
主反応



正味の電子移動反応



HFによる溶解



フッ化物塩で溶存

問題点: HFが毒物であり, 液体としてもガスとしても非常に取扱が危険!!

HF-EPの問題点

1) ガスとして、液体として非常に危険なフッ酸(+硫酸)を使用.

>> 作業安全性のため、EP工程が高コスト化.

2) EP反応で、Nb内に水素が取り込まれる.

- Nbは水素吸蔵金属

- フッ酸-硫酸溶液には水も多く含まれている

>> 水分子がNb内に取り込まれる水素の起源

>> Nb表層にNb-Hが生成し、空洞共振性能(Q値が下がる、加速電界が上がらない)

>> 有機溶媒、イオン液体を用いたNbのEP法を開発すれば、上記の問題は解決.

先行研究

- メタノール + 硫酸: $-30 \sim -70^{\circ}\text{C}$

(1) Sowa, M.; et al. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, 42, 529–537.

>> 温度が低すぎて大量処理に向かない

- 塩化コリン+尿素+フッ化アンモニウム (共晶溶媒): $\sim 70^{\circ}\text{C}$

>> コストが高い、粘度が高い

(2) Chu, Q.; et al. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 550 (February), 149322.

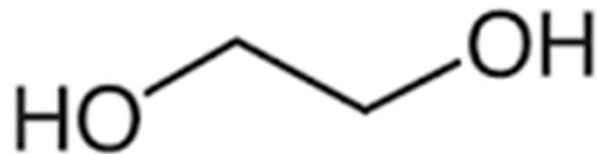
>> Nb空洞のEP処理には適していない.

本研究の目的:

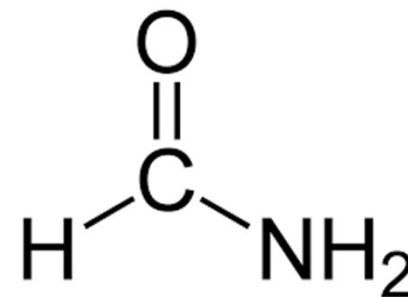
エチレングリコールなど有機溶媒を電解液としたNb材のEP法の開発

有機溶媒の選択: 毒劇物ではない(化学安全), 引火点が高い(火災防止),
入手性が良い(価格が安い), 比誘電率が高い(塩の溶解度が高い).

>> エチレングリコール



ホルムアミド.



実験条件:

Nb試料: RRR= ~200 (東京電解)

反応面積: 1 cm²

電解液体積: 150~200 mL

液温: 10~40 °C (水浴)

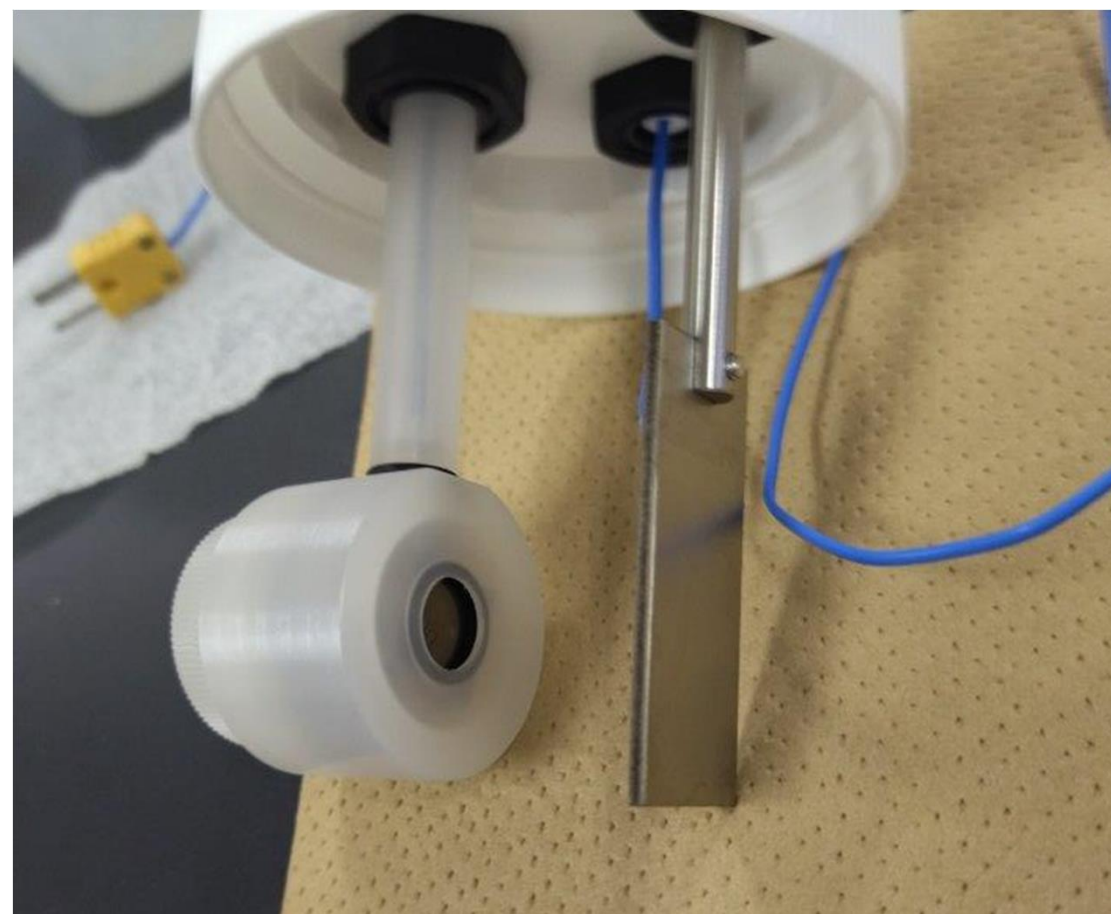
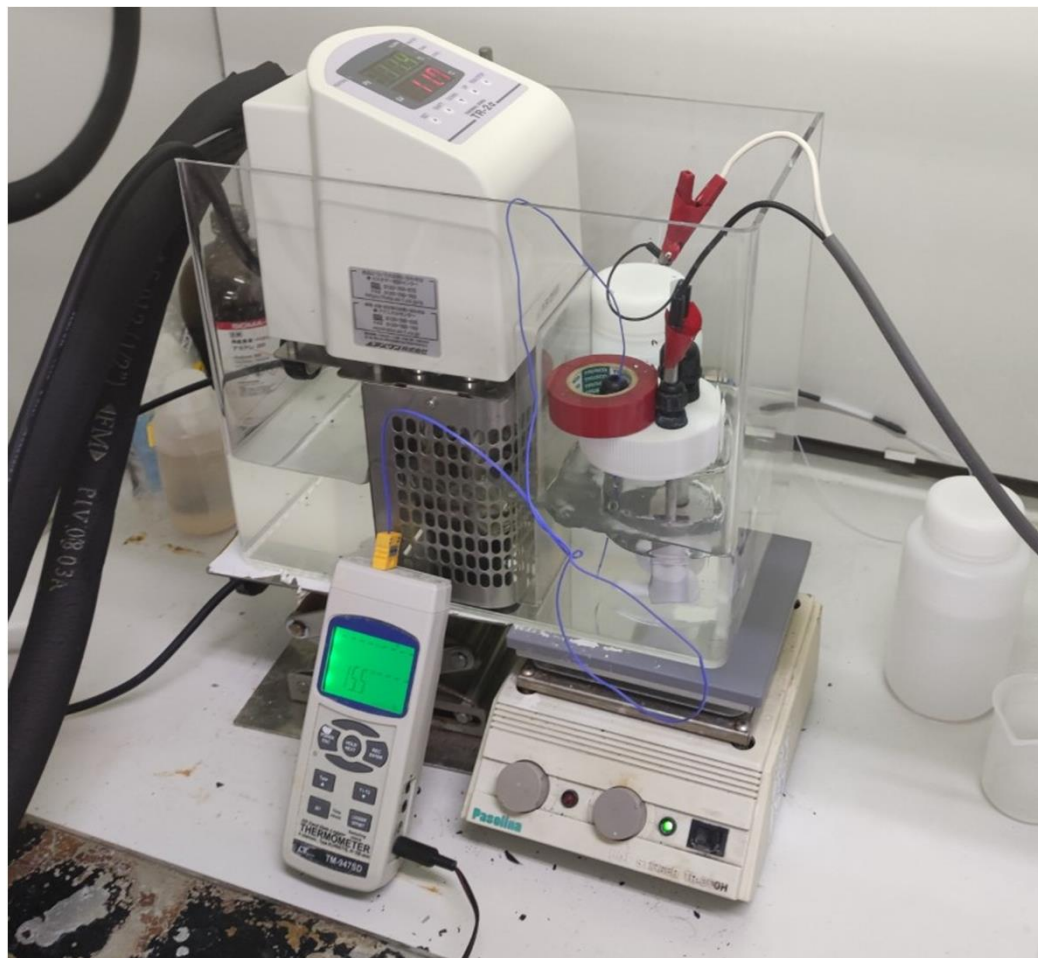
変数:

電圧

溶液の組成 (溶質, 溶媒の選択)

攪拌速度

カソード材



1) 最適条件: エタノール+硫酸

電解液: EtOH : 硫酸 = 7.5:1 (v/v)

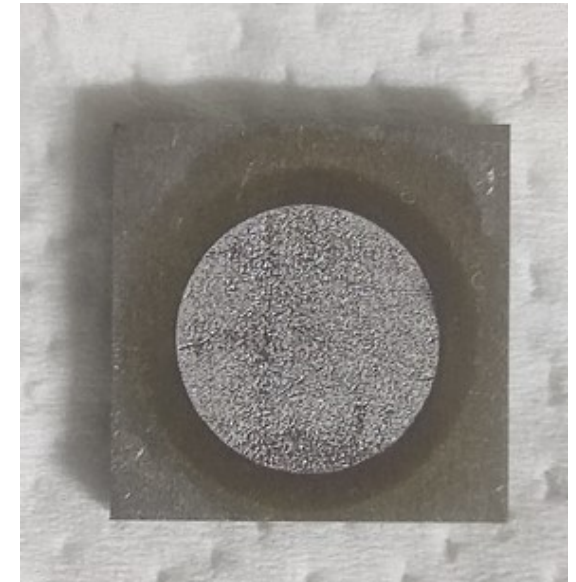
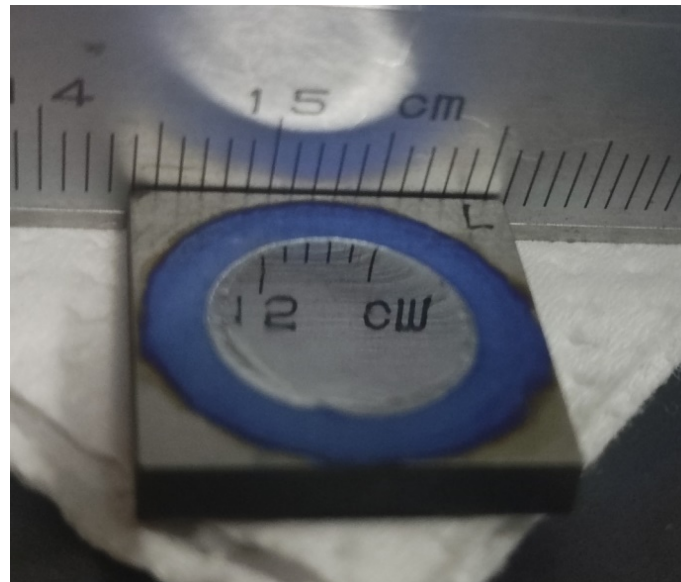
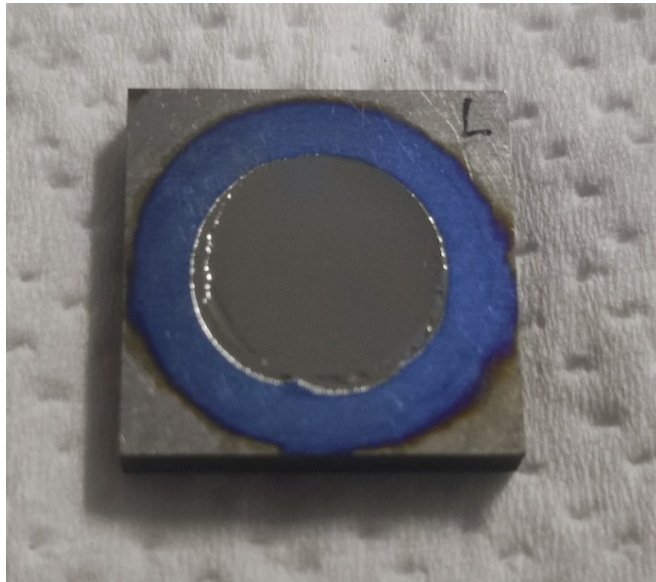
カソード材: ハステロイ (NiCr), Pt, Au, Nb

液温: 20°C

電解条件: V_1 : 36 V 1 min or 25~30 V 3~4 min, V_2 : 15 V 30 min,
>> 150~300 mA/cm².

- 電流密度値はHF-EPの5~10倍 >> 研磨時間が1/5~1/10

V_1 無し, 15 V 30 min
(amorphous oxidation layer?)



問題点: エタノールの揮発性が高く (引火点(11°C)が低い), 火災危険性が高い。
>> 検討を断念.

2) 最適条件: フッ化アンモニウム (溶媒: エチレングリコール)

電解液: 2 M NH_4F in ethylene glycol

カソード材: Al, ハステロイ (NiCr), Pt, Ti

液温: 13~17 °C

電解条件: 40 V, 70~80 mA/cm² 35 V以下では厚めの酸化膜が形成。

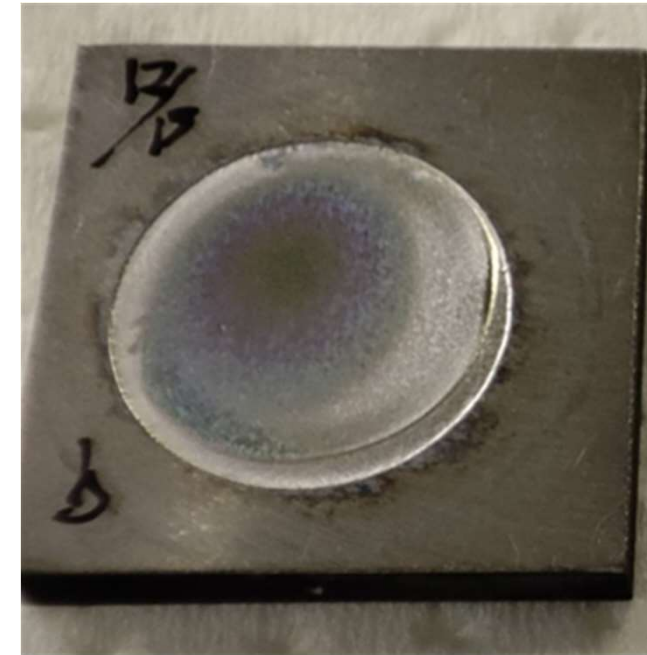
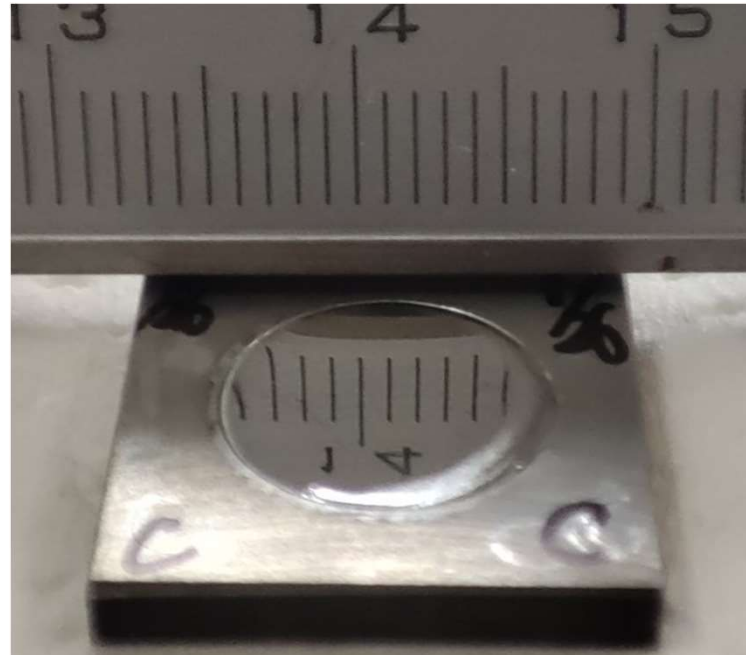
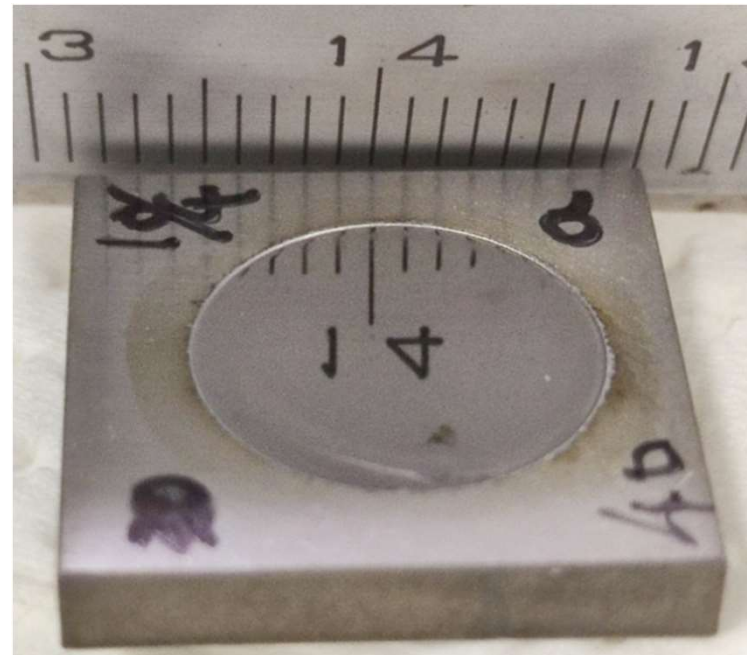
(高電界では水の電気分解が優先される?)

研磨速度: 40~50 $\mu\text{m}/\text{hrcm}^2$

溶媒中に僅かに溶けている水分子が原因か?

3回目の処理面

(2回で100 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 研磨後)



問題点:

- 同じ液でEP処理を繰り返すと、表面に厚い酸化膜が形成される。
(約100 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 研磨以後, 生成物, 大気中が水分溶け込みが原因?)
- >> 9セル空洞の処理に~270 Lの液が必要 (動的分極法を使うと110 L).

3) フッ化物塩(KF or NH₄F)+ エチレングリコール+ホルムアミド

ホルムアミドの比誘電率(111 室温)はエチレングリコール(41)より遙かに高く、Nb表面での水和による酸化膜形成を防ぎやすい。

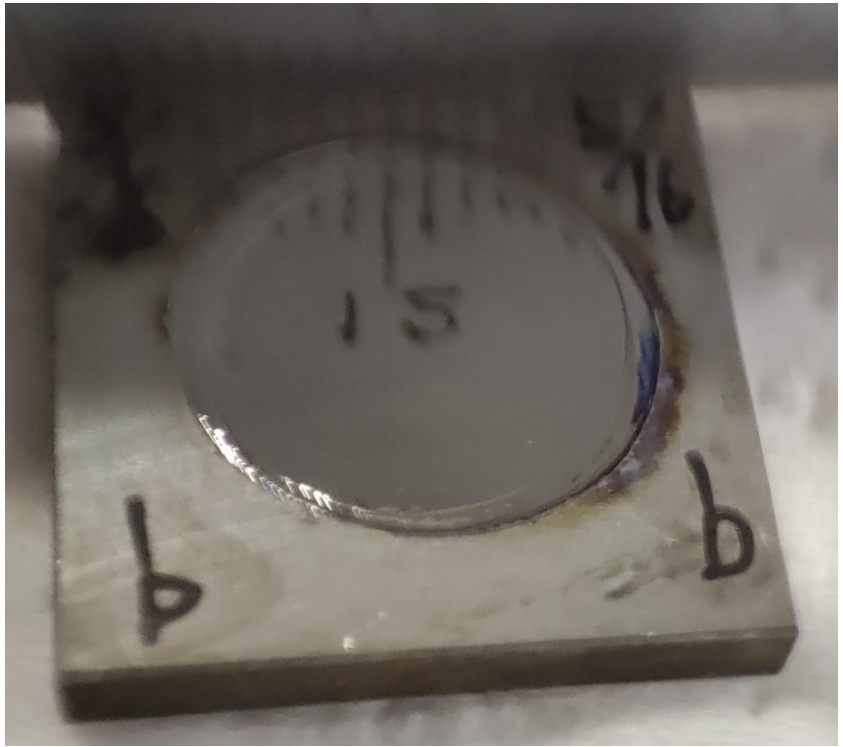
電解液: ~1 Mフッ化物塩(KF or NH₄F), 溶媒: ethylene glycol + formamide. ~1:1 (v/v)

カソード材: Al, ハステロイ (NiCr)

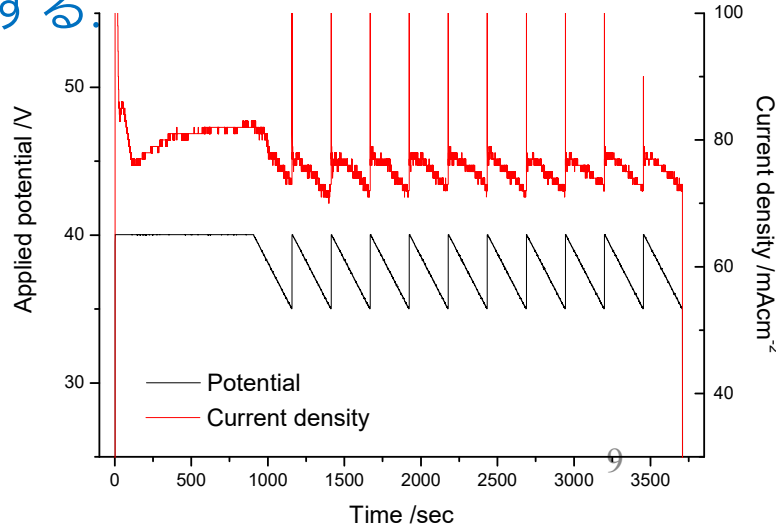
液温: 10~25°C

電解条件: 40 V, 100~150 mA/cm², 35 V以下では厚めの酸化膜が形成。

研磨速度: ~100 μm/hrcm²



- ホルムアミドの添加により、表面酸化膜形成を抑制。
>> 約5倍の500 μm/cm²程度まで同じ液で研磨が可能。
>> 9セル空洞の処理に必要な体積が1/5の50 L。
- 今後は動的分極法を組み合わせ、液の必要体積を10 L程度まで少なくする。



エチレングリコール+フッ化アンモニウム塩: SEMでの処理表面像

mirror surface of Nb

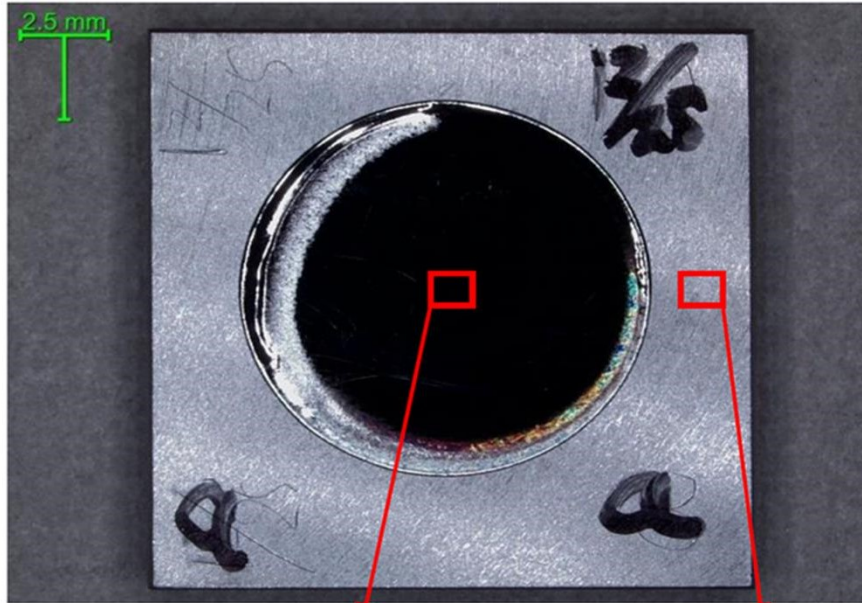
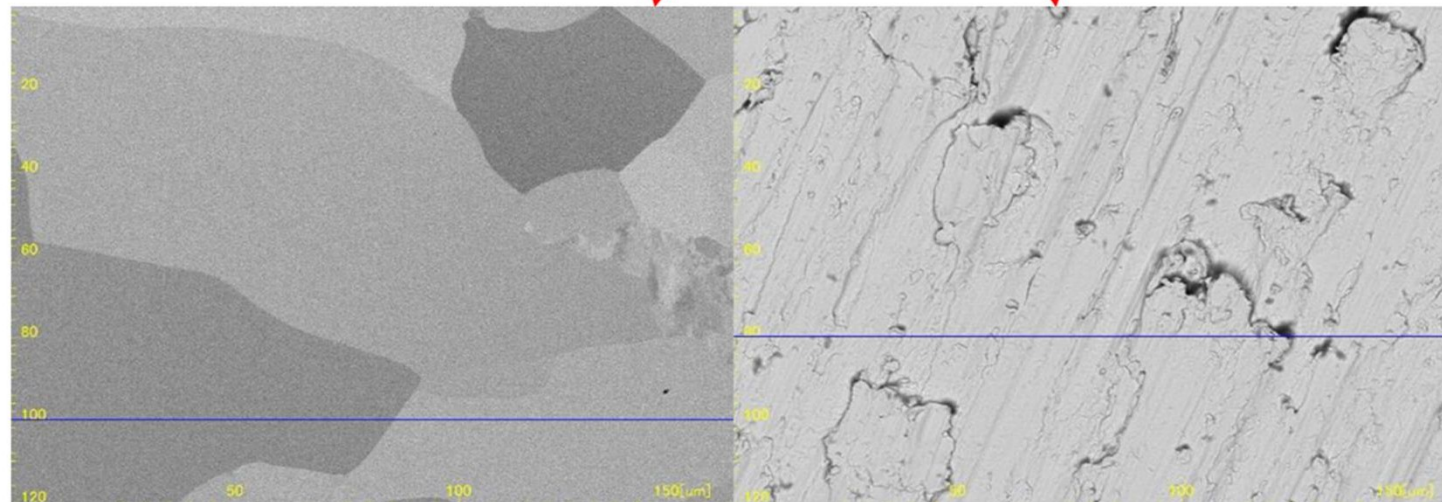


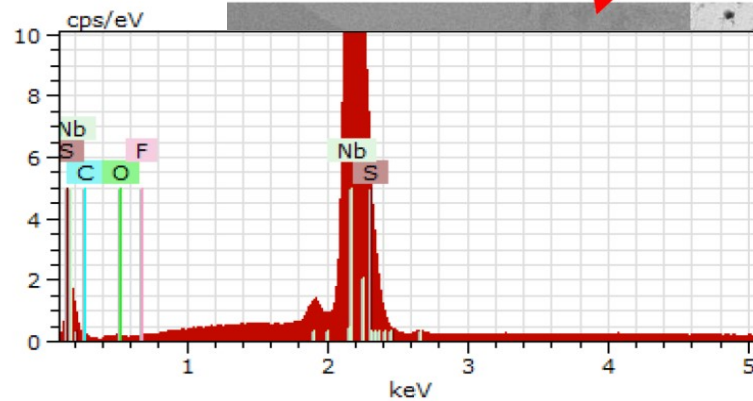
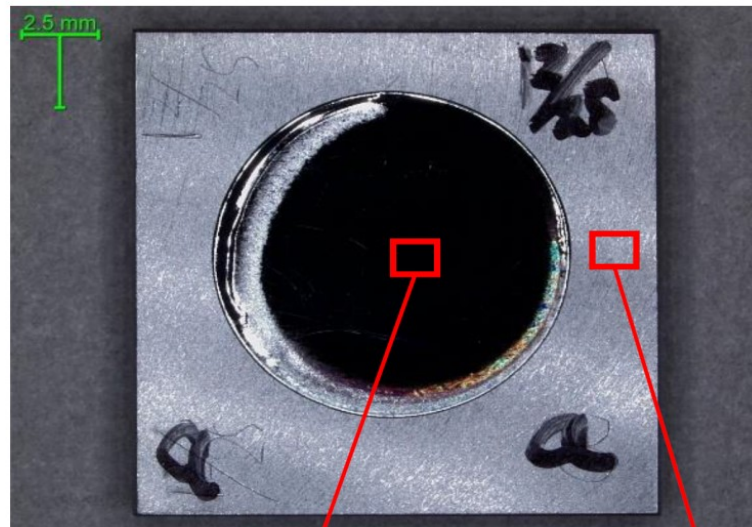
表 1: 試料の表面粗さ (表面粗さの定義は測定条件ページに記載)

算術平均粗さ Ra[μm] (n=5)	研磨部	非研磨部
a	0.08 ± 0.01	0.59 ± 0.11
b	0.08 ± 0.02	0.17 ± 0.08
10点平均粗さ Rz_JIS[μm] (n=5)	研磨部	非研磨部
a	0.16 ± 0.08	1.84 ± 0.24
b	0.26 ± 0.12	0.46 ± 0.18

$R_a = \sim 80 \text{ nm}$

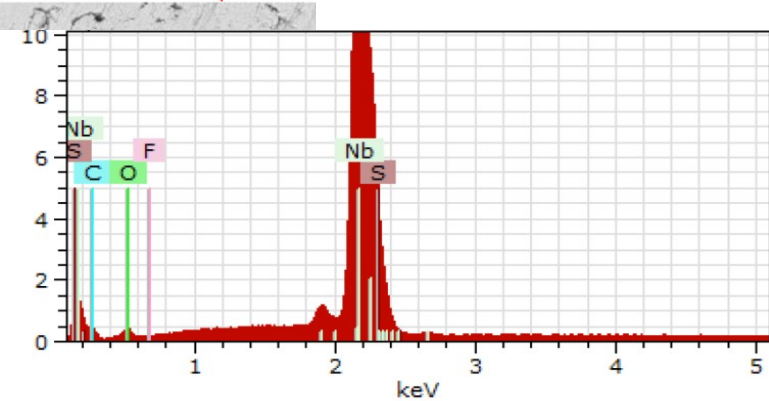


X線元素分析



Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Error [%]
Niobium	41	L-series	92.13	3.5
Carbon	6	K-series	4.43	0.7
Oxygen	8	K-series	2.64	0.5
Fluorine	9	K-series	0.46	0.1
Sulfur	16	K-series	0.34	0.0

Total: 100.00



Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Error [%]
Niobium	41	L-series	83.20	3.4
Carbon	6	K-series	9.22	1.4
Oxygen	8	K-series	6.41	1.0
Fluorine	9	K-series	0.69	0.2
Sulfur	16	K-series	0.48	0.0

Total: 100.00

CやF等の異分子は検出されない >> 空洞の処理法としても問題無い.

高分解能-弾性反跳検出分析(HR-ERDA)でのNb極表層の水素の定量分析

- 水素は内殻電子を有さないので、X線分析法が使えない。
- 空洞の加速電界を誘起するマイクロ波の電場の染みだし長は40 nm程度。
- Nbのバルクと極表層の水素の拡散状況は全く異なる。
>> 金属表層50 nm程度の領域をサブnmの分解能で水素原子を定量できる手法が必要。

非破壊法: 高分解能弾性反跳検出分析(HR-ERDA), 核反応解析法 (NRA).

破壊法: 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMs).

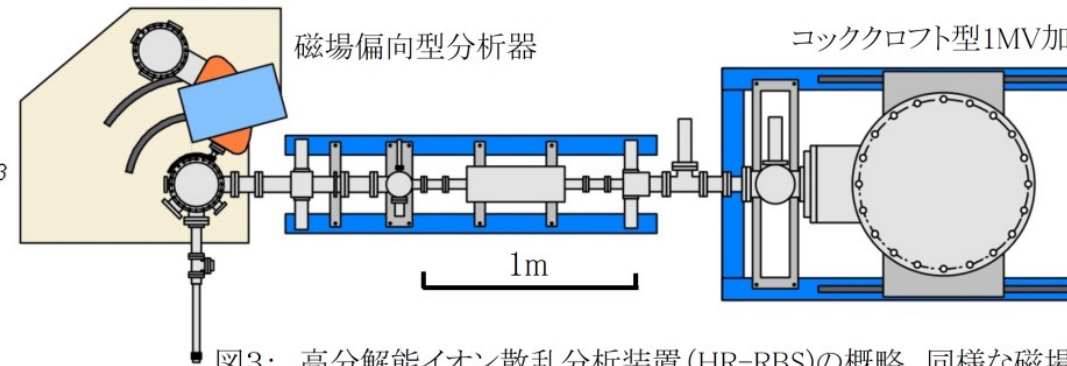
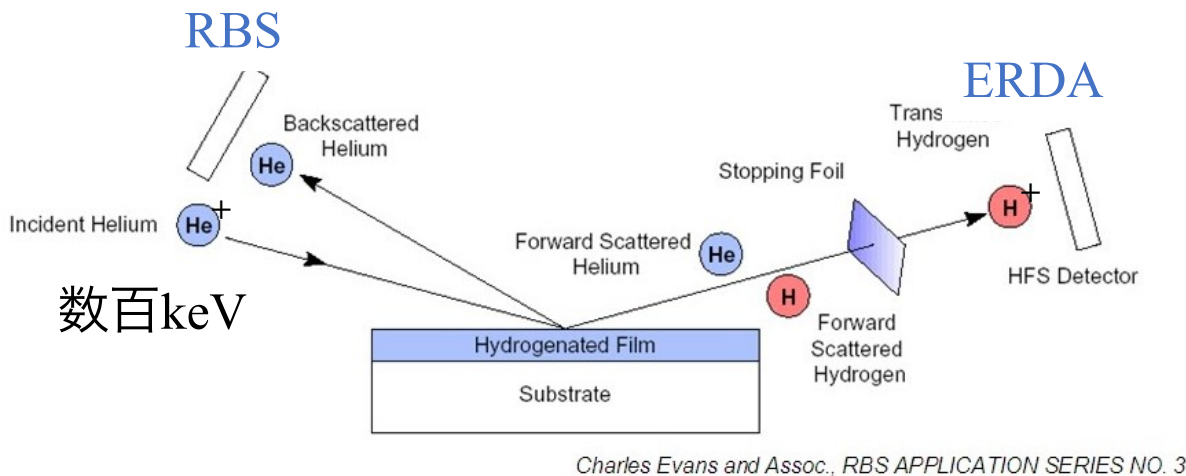


図3・ 高分解能イオン散乱分析装置(HR-RBS)の概略 同様な磁場

定量下限: $\sim 0.1\text{at}\%$ (H), 深さ分解能: $\sim 0.2\text{ nm}$

測定精度: 既知試料で散乱断面積やエネルギー損失データを用いた絶対評価が可能。

電子阻止能 (dE/dx): $\sim 50\text{ eV}/\text{\AA}$ (He^+)

HR-ERDA測定条件:

装置: HRBS500 (神戸製鋼所)

入射イオン: N^+ (480 keV),

散乱角: 30°

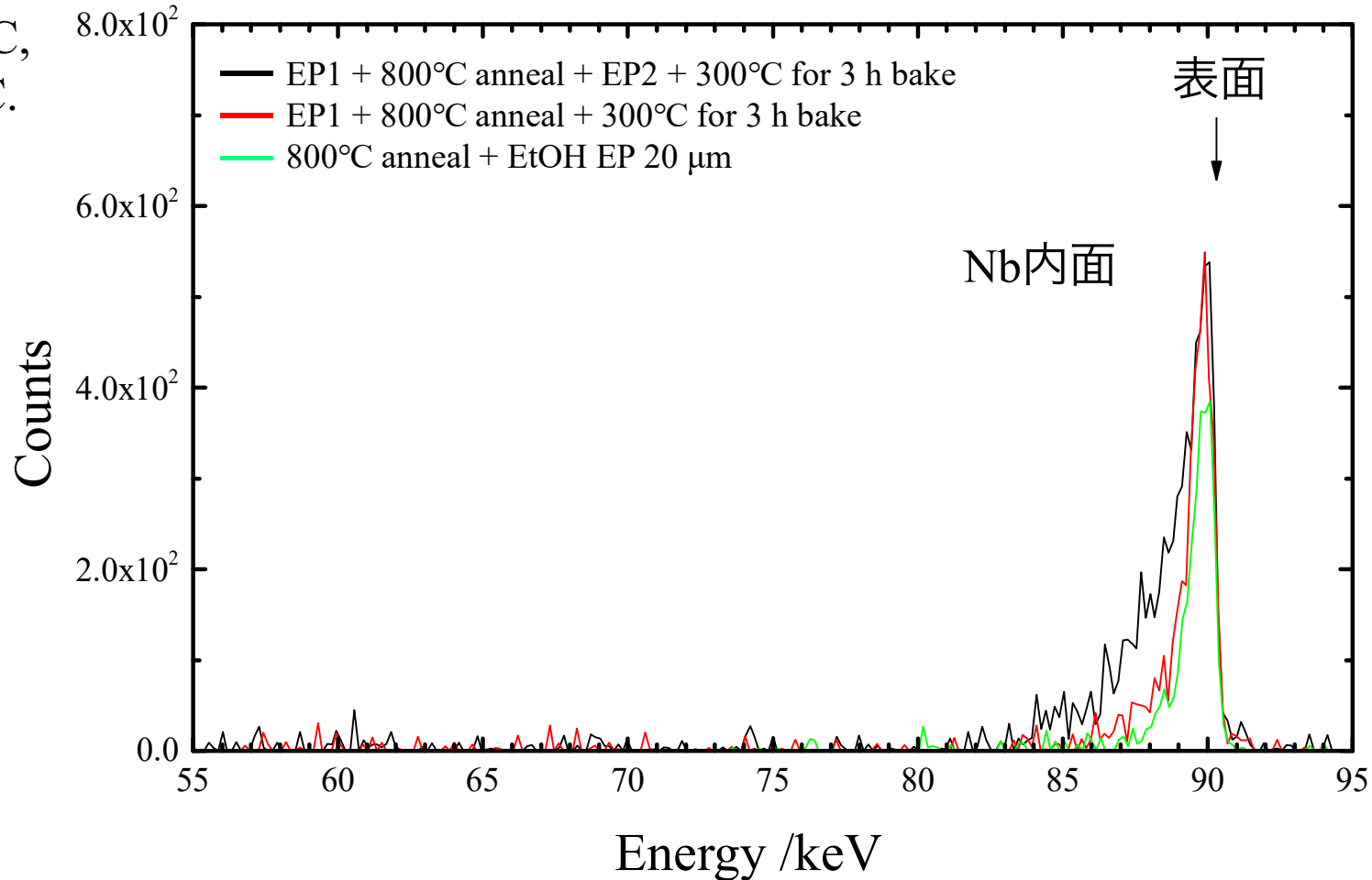
入射角: 70°

試料電流: ~ 4 nC,

照射量: 0.06 μC .

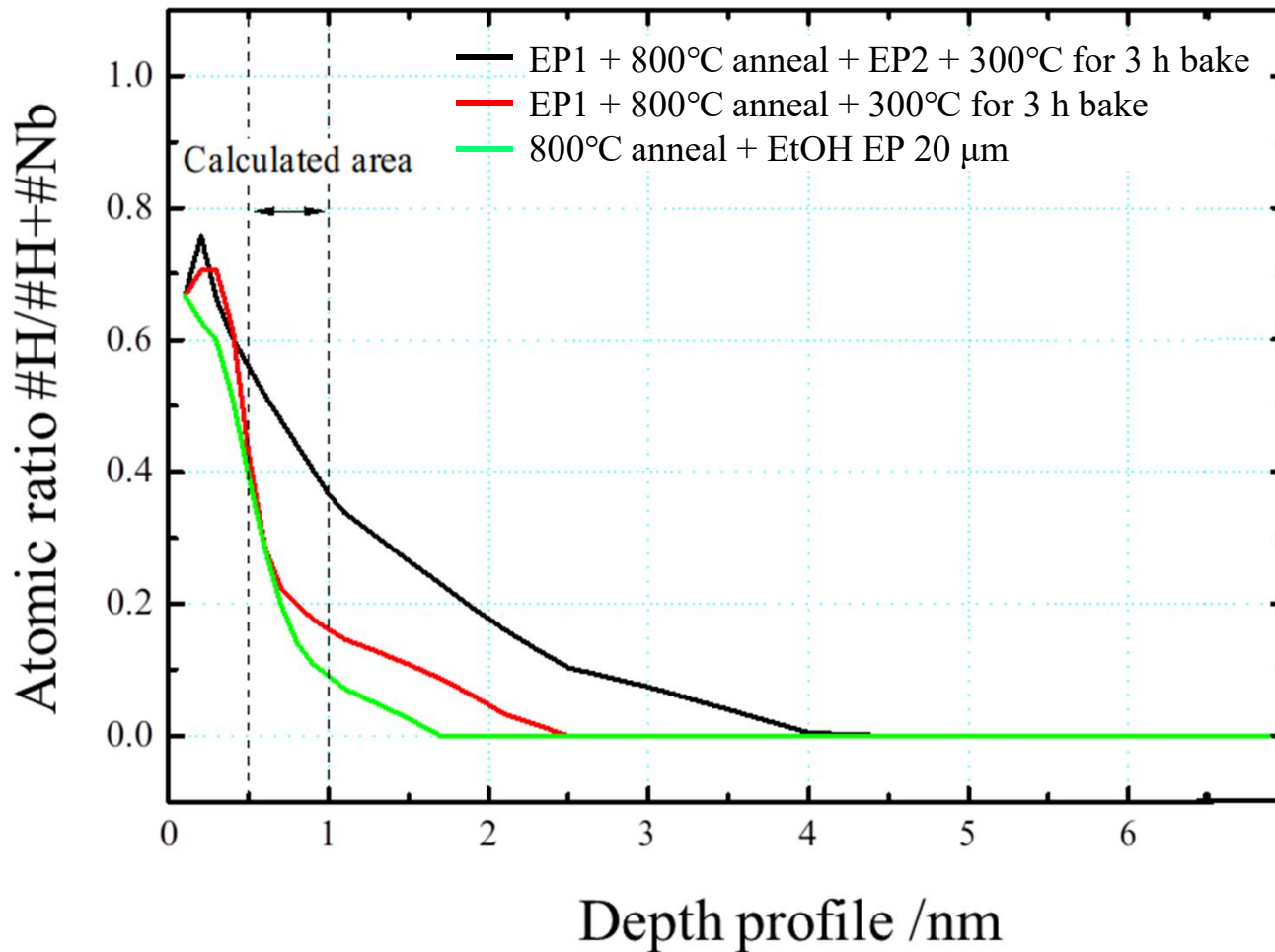
標準試料: H濃度が既知のDLC薄膜試料

HR-ERDAスペクトル



- 水素濃度はNb表面から内部にかけて急激に減衰していく。
>> 炭化水素膜, 金属酸化膜, 表面への水素の濃縮.

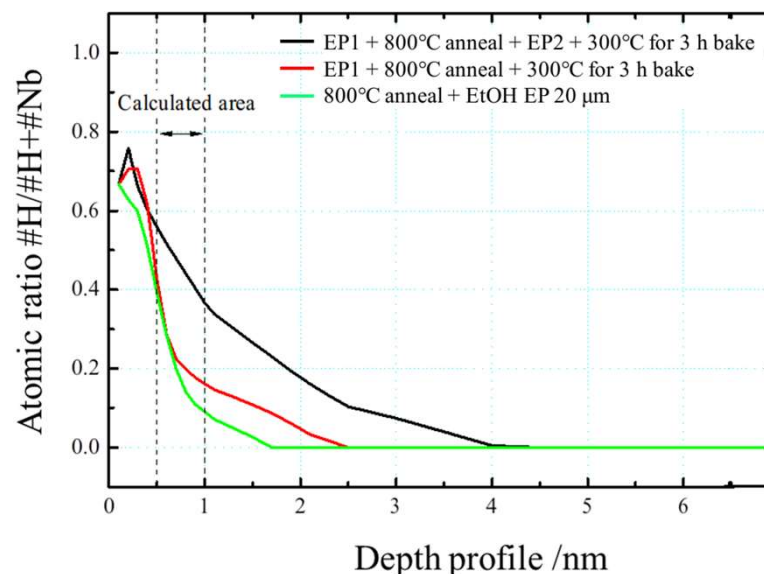
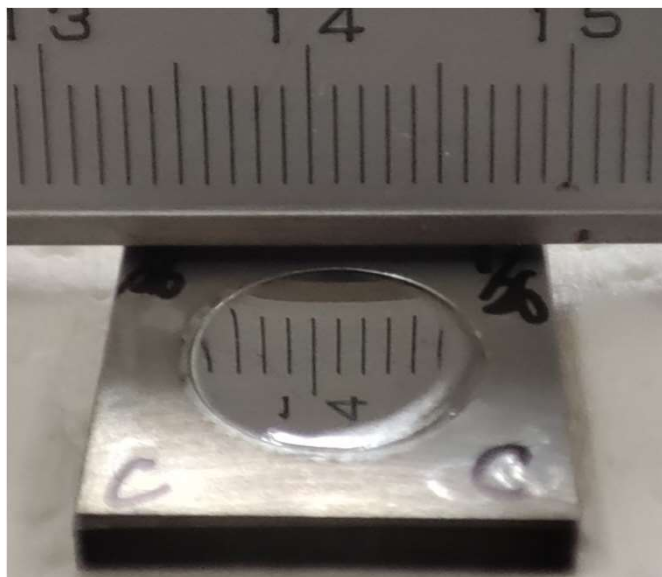
Atomic ratio #H/#H+#Nbの深さプロファイル



- EtOH-硫酸 溶液でEPで処理したNb基板表層の水素濃度(緑線)は通常のHF-EP後に熱処理したもの(黒線)より低く、アニール後にEPを行っていないもの(赤線)と同程度であった。
- >> EtOH-硫酸溶液は従来のフッ酸-硫酸溶液よりも水分子の数が少ないため、EP反応中の酸化膜が剥がれた際に取り込まれる水素量が少ない。

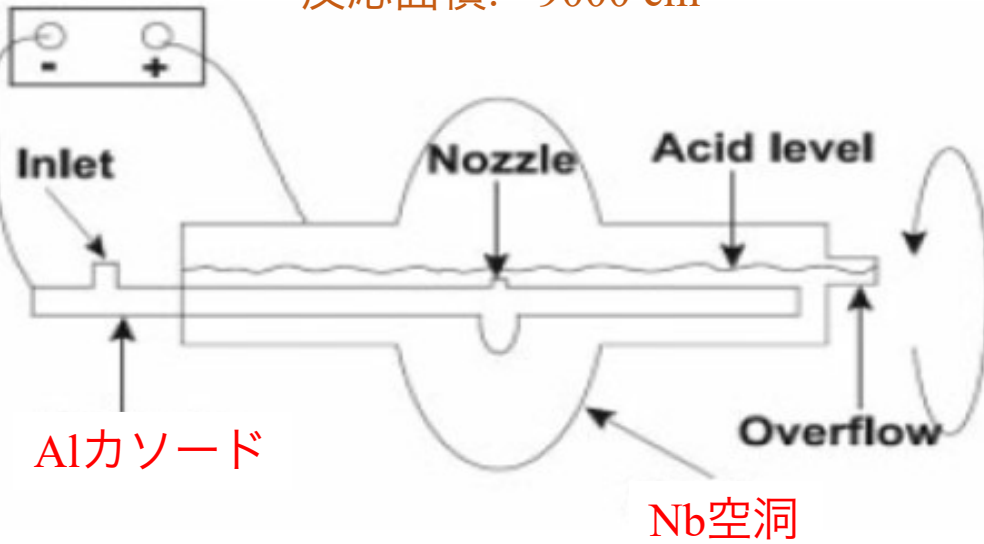
結論

- 多量のNb空洞の表面処理を想定し，エチレングリコール，ホルムアミド，フッ化物塩を電解液とするNb基板のEP法を開発した。
- この電解液で処理したNb面は鏡面となり，また表面の元素分析から電解液由来のフッ化物は残留していないと分かった。
- HR-ERDA法でエタノール-硫酸でEP処理したNb基板表層の水素濃度測定から，水をほとんど含まない電解液で処理したNb内にはEP反応で水素が取り込まれないことが分かった。
- 今後は電解液の長寿命化と，大きなNb材へのこの新規なEP法の適用を行う。



空洞処理用の横型EP設備 (STF棟)

反応面積: $\sim 9000 \text{ cm}^2$



空洞は1 rpmで回転.

