

## 高温環境下における六ホウ化セリウム熱陰極と高融点金属の反応

### REACTION BETWEEN CERIUM HEXABORIDE CATHODE AND HIGH MELTING-POINT METALS IN HIGH-TEMPERATURE ENVIRONMENT

渡川和晃<sup>#, A)</sup>, 稲垣隆宏<sup>A)</sup>, 原徹<sup>A)</sup>, 田中均<sup>A)</sup>, 馬込保<sup>B)</sup>

Kazuaki Togawa<sup>#, A)</sup>, Takahiro Inagaki<sup>A)</sup>, Toru Hara<sup>A)</sup>, Hitoshi Tanaka<sup>A)</sup>, Tamotsu Magome<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> RIKEN SPring-8 Center

<sup>B)</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute

#### Abstract

In order to improve lifetime of a CeB<sub>6</sub> thermionic cathode for the x-ray free-electron laser, SACLA, we have been searching the sources that degrade the emission property of the cathode. Investigating surface components of the used CeB<sub>6</sub> cathode by means of a scanning electron microscope and a synchrotron radiation ring, it became clear that the graphite sleeve, which clamped the CeB<sub>6</sub> crystal at a high-temperature of 1500°C, eroded the cathode's outer part during two-year operation. Since this erosion is possible to be one of the sources of cathode degradation, we tried to replace the graphite material by a high melting-point metal. We chose molybdenum on the first attempt since its availability, however, the CeB<sub>6</sub> crystal clamped by the molybdenum sleeve have melted at a temperature much lower than its melting point of 2190°C. The cause of this anomalous melting phenomenon has not been clarified so far. In this paper, we report the detail of the heating and emission experiment of the modified CeB<sub>6</sub> cathode assembly.

#### 1. はじめに

理化学研究所は、X線自由電子レーザー(XFEL)の為の電子源として、単結晶六ホウ化セリウム(CeB<sub>6</sub>)を熱カソードに用いた高電圧パルス電子銃を開発してきた。2001年より基本設計を開始し[1, 2]、2004年には電子銃テストスタンドにおいて低エミッタンス電子ビームの生成に成功した[3, 4]。その後、SCSS試験加速器においてFEL用電子源としての有効性が実証され[5]、XFEL施設SACLAでは現在に至るまで高密度の低エミッタンス電子ビームを供給し続けている[6]。

このように、CeB<sub>6</sub>電子銃は一連の成功を収めてきたのであるが、SACLAにおけるCeB<sub>6</sub>カソードの使用可能期間が1年程度であるといった短寿命問題を抱えていることが分かった。現在、様々な視点からその原因調査を行っている。そして、グラファイト製のスリーブにより保持されたCeB<sub>6</sub>結晶を運転温度である1500°Cの高温環境下で長期間使用すると、CeB<sub>6</sub>結晶の一部がグラファイトに侵食されてしまうことが電子顕微鏡や放射光を使った調査で明らかとなった[7]。これが短寿命化の原因の一つであると推定し、グラファイトの代替材料として高融点金属を使用することの検討を始めた。まず、融点が2623°Cのモリブデン(Mo)を選択して加熱実験を行なったのであるが、CeB<sub>6</sub>結晶が自身の融点(2190°C)より700°Cも低い温度で融解してしまう不可解な現象が起こった。これは、CeB<sub>6</sub>とMoが高温環境下で複雑な反応を起こすことを示しており、希土類化合物と高融点金属の反応について調査、研究を行うことはカソード部品を開発する上で非常に重要であると考えた。本論文ではCeB<sub>6</sub>と高融点金属の高温環境下における反応について、実験の経緯と調査結果について報告する。

#### 2. CeB<sub>6</sub>カソードアセンブリの改良

今回のCeB<sub>6</sub>カソードアセンブリの改良は、Moスリーブの導入とタンタル製熱シールドの改良の二つを同時に行なった。後者は、グラファイトヒーターからスリーブへの輻射熱伝達の効率を高めるために熱シールドを多重化するという改良であるが、本研究テーマとは少し目的が異なっているので報告は別の機会に行うこととする。また、これによりヒーターからの伝熱効率が原型とは異なっているので、カソードやスリーブの温度評価には放射温度計を主として用いることとし、ヒーター電源の出力は参考程度にすることにした。

Figure 1に改良したカソードアセンブリの図面を、Figure 2に作成したMoスリーブ部品と改良アセンブリの写真を示す。写真上部から直径3mm、長さ5mmのCeB<sub>6</sub>単結晶を圧入するのであるが、Moのヤング率(329 GPa)がグラファイトのそれ(~10 GPa)と桁違いに大

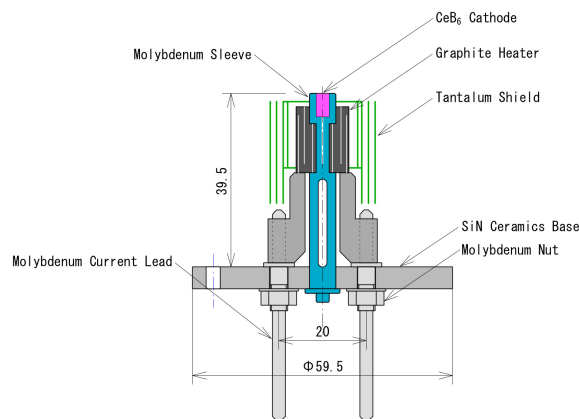


Figure 1: Modified CeB<sub>6</sub> cathode assembly.

<sup>#</sup> togawa@spring8.or.jp

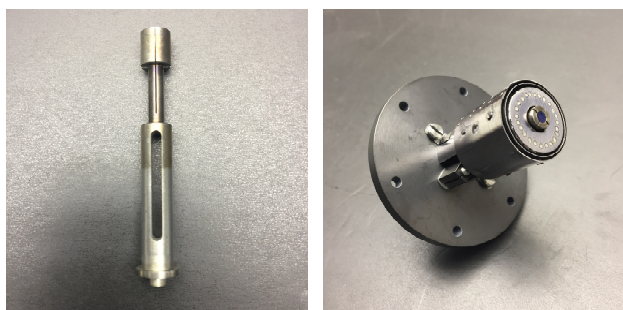


Figure 2: Molybdenum sleeve (left) and modified cathode assembly (right).

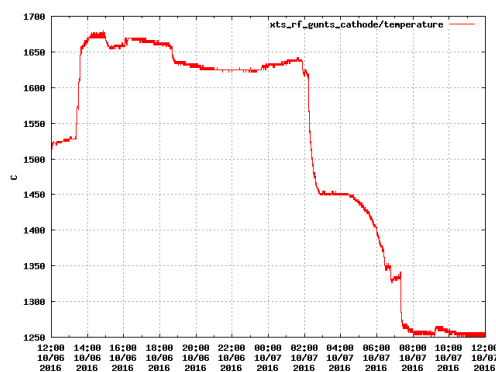
きくて硬いので、その形状を変更する必要があった。圧入する際に Mo が CeB<sub>6</sub> 結晶を押え込む力が同程度になるよう、十字スリットの切り込み長さをグラファイトの場合の 12 mm から 16 mm へと長くし、さらに深さ 3 mm、長さ 11.2 mm のザグリを入れて細長い首を持つ構造とした。

### 3. 加熱試験及びビーム試験

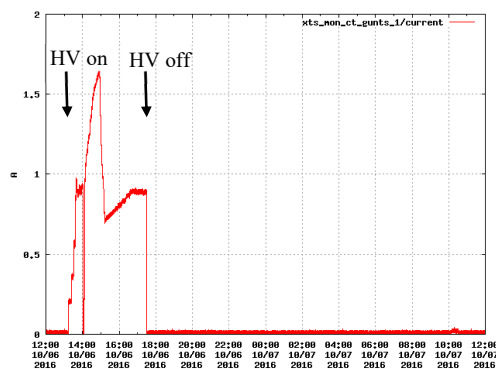
試験結果を説明する前に、先にグラファイトや Mo の温度測定について述べておく。温度は市販の放射温度計を用いて電子銃チャンバーの外側(大気側)から非接触で測定している。原理的には物質の種類や表面の状態から輻射率が決まり、それを用いて表面温度を知ることができるのであるが、輻射率を正確に決めることは現実的には難しい。そこで、グラファイトからの放射がほぼ黒体輻射( $\epsilon_0=1$ )であることを利用して、Mo の温度を求めた。まず、放射温度計で測定したグラファイトの温度については、過去に W-Re 熱電対との同時測定を行うことで 60°C 程度の範囲で一致していることを確認していることから、グラファイトの温度は正しく測定できているものとする[8]。次に、CeB<sub>6</sub> 結晶とスリーブは熱的に十分に接触していて、これらの温度が均一であると仮定する。そうすると、グラファイトスリーブの温度と $\epsilon_0=1$ として測定した CeB<sub>6</sub> 結晶の表示温度の差分を求めておくことで CeB<sub>6</sub> 結晶の実際の温度が分かる。そして、同じく $\epsilon_0=1$ として測定した CeB<sub>6</sub> 結晶と Mo スリーブの表示温度の差分から、実際の Mo の温度を推定することができる。この校正方法に従うと、実際の Mo の温度は、 $\epsilon_0=1$ として測定した Mo の表示温度から 210°C 分低くすれば求められることが分かった。以降、Mo の温度は上記の校正を行った値で示す。

新しいカソードアセンブリーは通常、カソード試験チャンバーにて加熱試験を行い、形状や真空に異常がないことを確認した後で、加速器本体や電子銃テストスタンドに装着する。改良したアセンブリーは、Mo スリーブの温度が 1350°C で 1 時間程度の加熱を行なった。要したヒーターパワーは 200 W、加熱中の真空度は  $2.3 \times 10^{-4}$  Pa であった。若干真空度が悪いようであったが、カソードも目視で特に変わった様子は見られず、また、カソードに 200 V (DC) の低電圧を印加した時に約 300  $\mu$ A のエミッション電流が引き出せることも確認した。

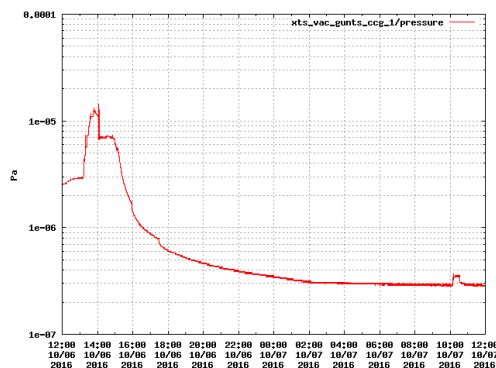
予備試験に合格した改良アセンブリーを電子銃テストスタンド[7]にインストールして、パルス電子ビームの生成実験を行なった。改良アセンブリーは、真空排気のために 1060°C で 24 時間、次に 1270°C で 18 時間と段階的に加熱昇温を行なった。真空度は  $1 \times 10^{-4}$  Pa から徐々に



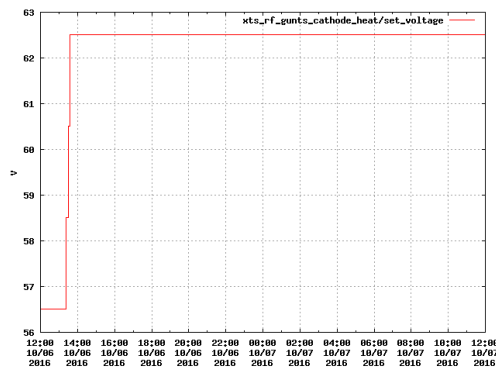
Temperature of Mo sleeve (°C, raw data)



Emission peak current (A)



Vacuum pressure (Pa)



Cathode heater voltage (V)

Figure 3: Trend graphs of the temperature of Mo sleeve, the emission peak current, the vacuum pressure, and the cathode heater voltage during the experiment. The sleeve temperature indicates the raw data before calibration. The proper temperature is 210°C lower than the raw data.

に下がり、最終的には  $3 \times 10^{-6}$  Pa にまで到達した。

次に、500 kV の高電圧パルス (3  $\mu$ s 幅、10 Hz) を印加し、電子銃チャンバー出口の CT モニターでエミッション電流を確認しながらカソードの温度を上げていった。Figure 3 に Mo スリーブ温度、エミッション電流、真空度、AC ヒーター電圧の履歴を示す。ヒーター電圧を 62.5 V に上げたところでエミッション電流が 1 A を超えたのであるが、ヒーター電圧が一定であるにも関わらず、エミッションが下がり始め、その後も不安定な状態が続いた。高電圧の印加を終了し、この状態で 16 時間保持したのであるが、Mo スリーブの温度が不安定な状態で下がり続け、真空度も同じく下がり続けた。その後、再度 500 kV を印可したのであるが、エミッション電流は観測されなかった。

カソードアッセンブリーが異常になったと判断して真空を解放して調査したところ、Figure 4 に示す様に CeB<sub>6</sub> 結晶が完全に融解してしまっていたことが分かった。まだ成分分析は行っていないが、深紫色の CeB<sub>6</sub> 結晶が金属色に変化したことから、B が抜けて Ce の状態になったものと思われる。実験の後半で Mo スリーブ温度と真空度が下がり続けたのは、変形した Mo スリーブがステンレス製のウェネルトに接触して熱が移動し、Mo スリーブの温度が低下したためであると思われる。グラファイトヒーターとタンタル製熱シールドに異常は無かった。

この融解現象は温度だけでは説明することができない。CeB<sub>6</sub> の融点は 2190°C、Mo の融点は 2623°C で、いずれも高融点金属である。一方、融解が起こった時の Mo の温度は 1460°C であり、測定誤差や校正誤差があったとしても、CeB<sub>6</sub> の融点より遥かに低い温度で融解が起こっていたことは明らかである。ちなみに Ce の融点は 795°C と低いので、ある程度 B が抜け始めた後で雪崩的に一気に融解が進んだ可能性も考えられる。高温下における何らかの化学反応が起こったと思われるが、そのメカニズムは今のところ全く不明である。

#### 4. 今後

CeB<sub>6</sub> や LaB<sub>6</sub> などの希土類ホウ化物をエミッターとするカソードアッセンブリーは古くから開発されており、電子顕微鏡などの電子源として数多く実用化されているのであるが、エミッターを保持する部品材料の殆どがグラファイトである。また、文献[9]によると、CeB<sub>6</sub> や LaB<sub>6</sub> などと高温下で化学反応しにくい物質としてレニウム、タンタル、炭素が挙げられており、中でもレニウムが安定であるとのことである。Mo に関する情報はまだ得られていない。今後、高温下における化学反応の視点から希土類ホウ化物と高融点金属を調査し、より安定なスリーブ材質を探索する。また、CeB<sub>6</sub> カソードの劣化を引き起こしているその他の要因を突き止め、より長い寿命で加速器運転が可能と



Figure 4: Melted CeB<sub>6</sub> cathode with the molybdenum sleeve.

なるようにカソードの研究開発を続けていく。

#### 参考文献

- [1] T. Shintake et al., *Proceedings of SPIE, Optics for Fourth-Generation X-Ray Sources*, vol. 4500 (2001) p.12.
- [2] K. Togawa et al., *Proceedings of the 26th Linear Accelerator Meeting in Japan* (2001) p.147.
- [3] K. Togawa et al., *Proceedings of the 1st Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan* (2004) p.93.
- [4] K. Togawa et al., *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **10** (2007) 020703.
- [5] T. Shintake et al., *Nat. Photon.* **2** (2008) 555.
- [6] T. Ishikawa et al., *Nat. Photon.* **6** (2012) 540.
- [7] K. Togawa et al., *Proceedings of the 13th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan* (2016) p.473.
- [8] K. Togawa et al., *Proceedings of PAC07* (2007) p.1013.
- [9] 安田洋, 出願特許 WO 2012114521A1;  
<http://www.google.com/patents/WO2012114521A1?cl=ja>