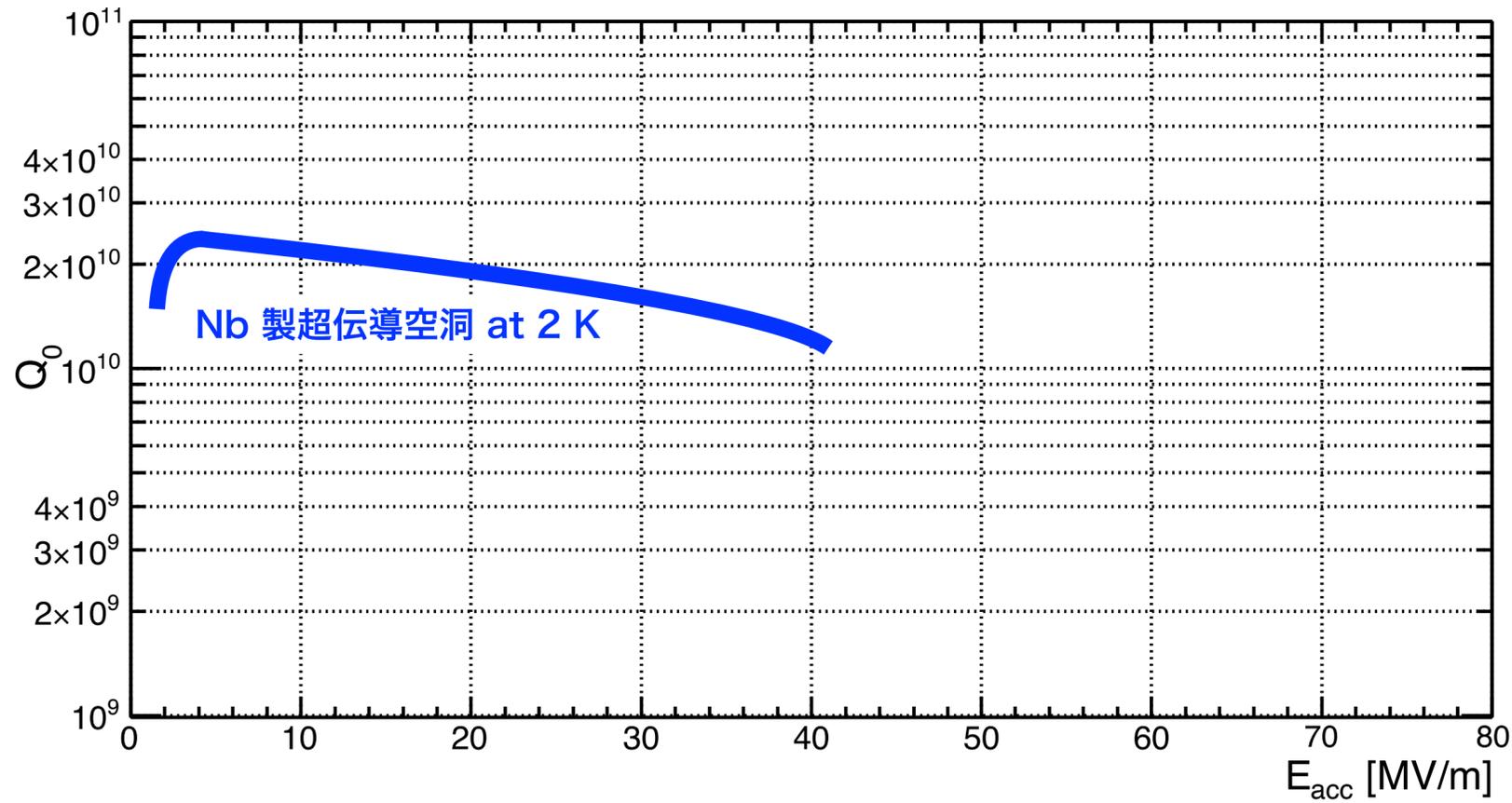


4 K 高 Q 値運転可能な超伝導加速空洞のための 電気メッキ法による Nb₃Sn 成膜

井藤 隼人, 早野 仁司, 文珠四郎 秀昭 (高エネルギー加速器研究機構),
柏木 茂, 本多 史憲 (東北大学), 菊池 章弘 (物質・材料研究機構)

第 17 回日本加速器学会年会

超伝導加速空洞



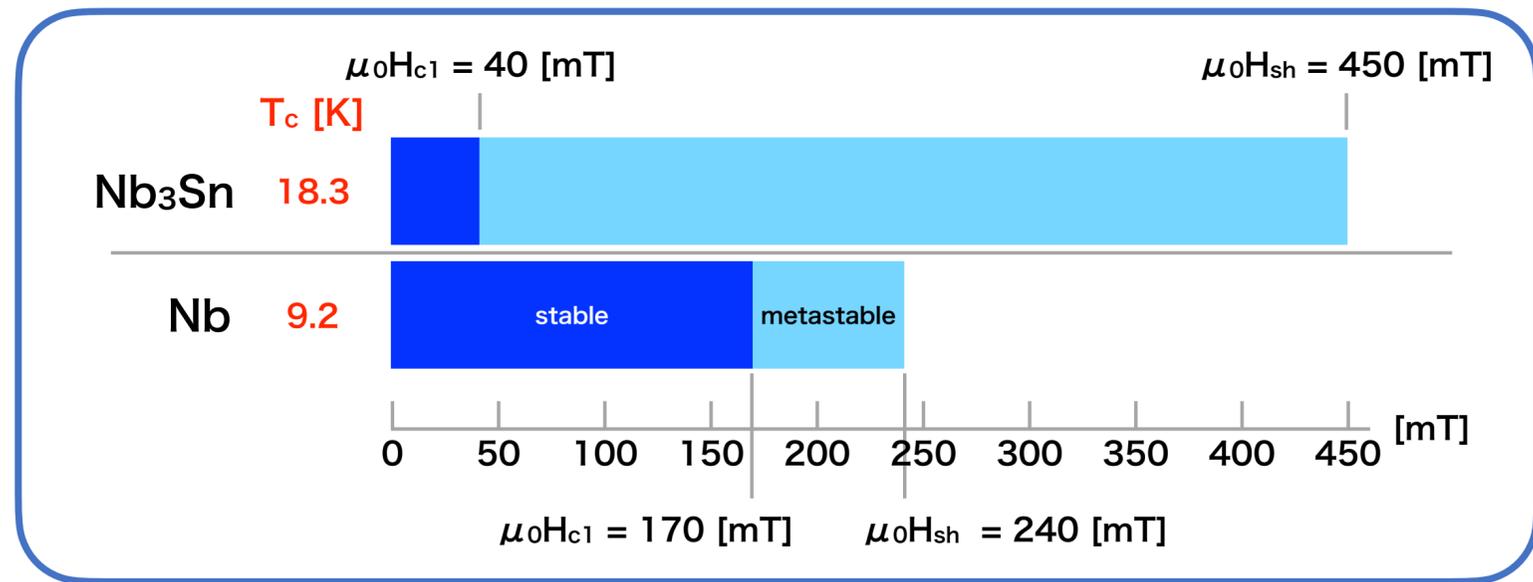
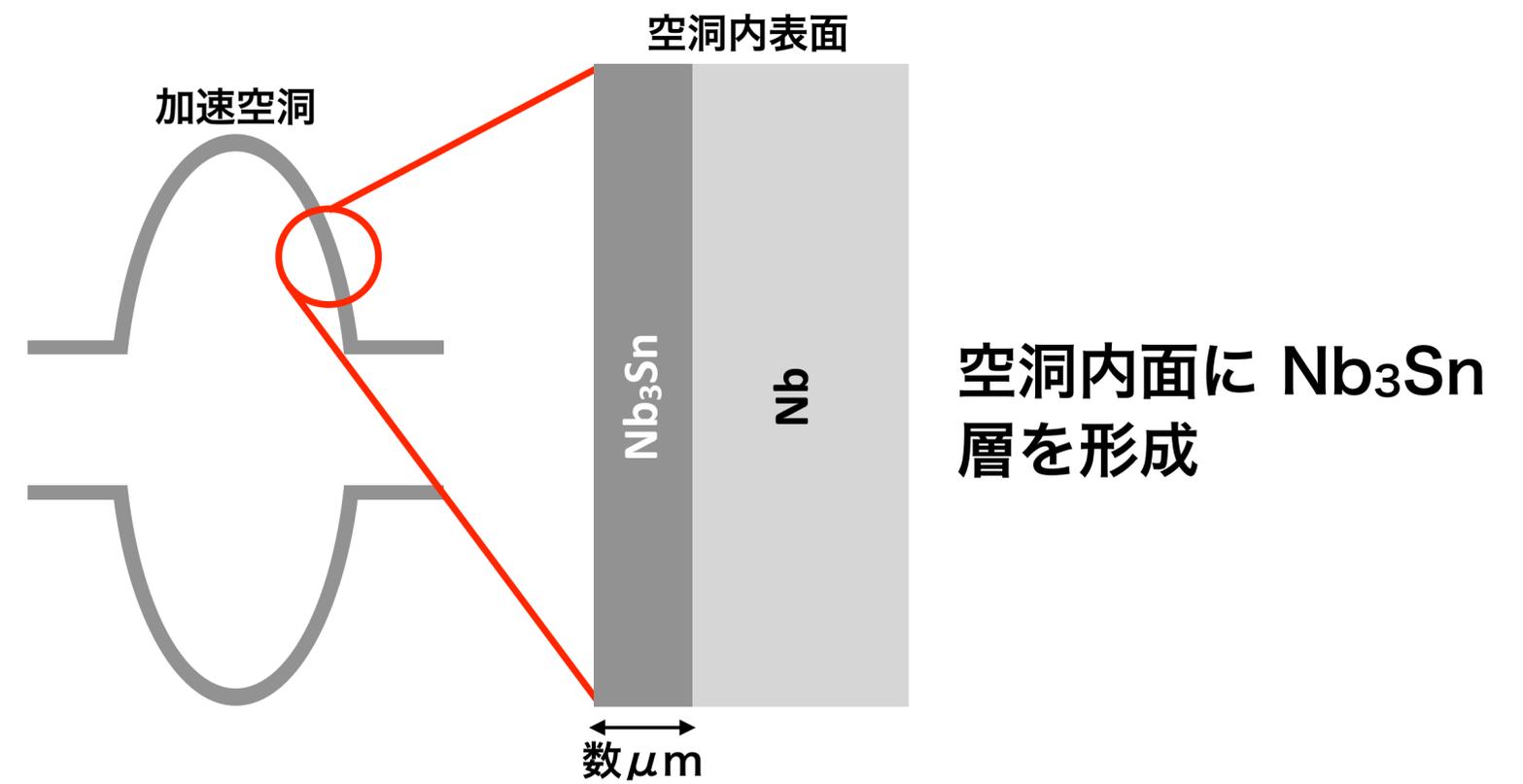
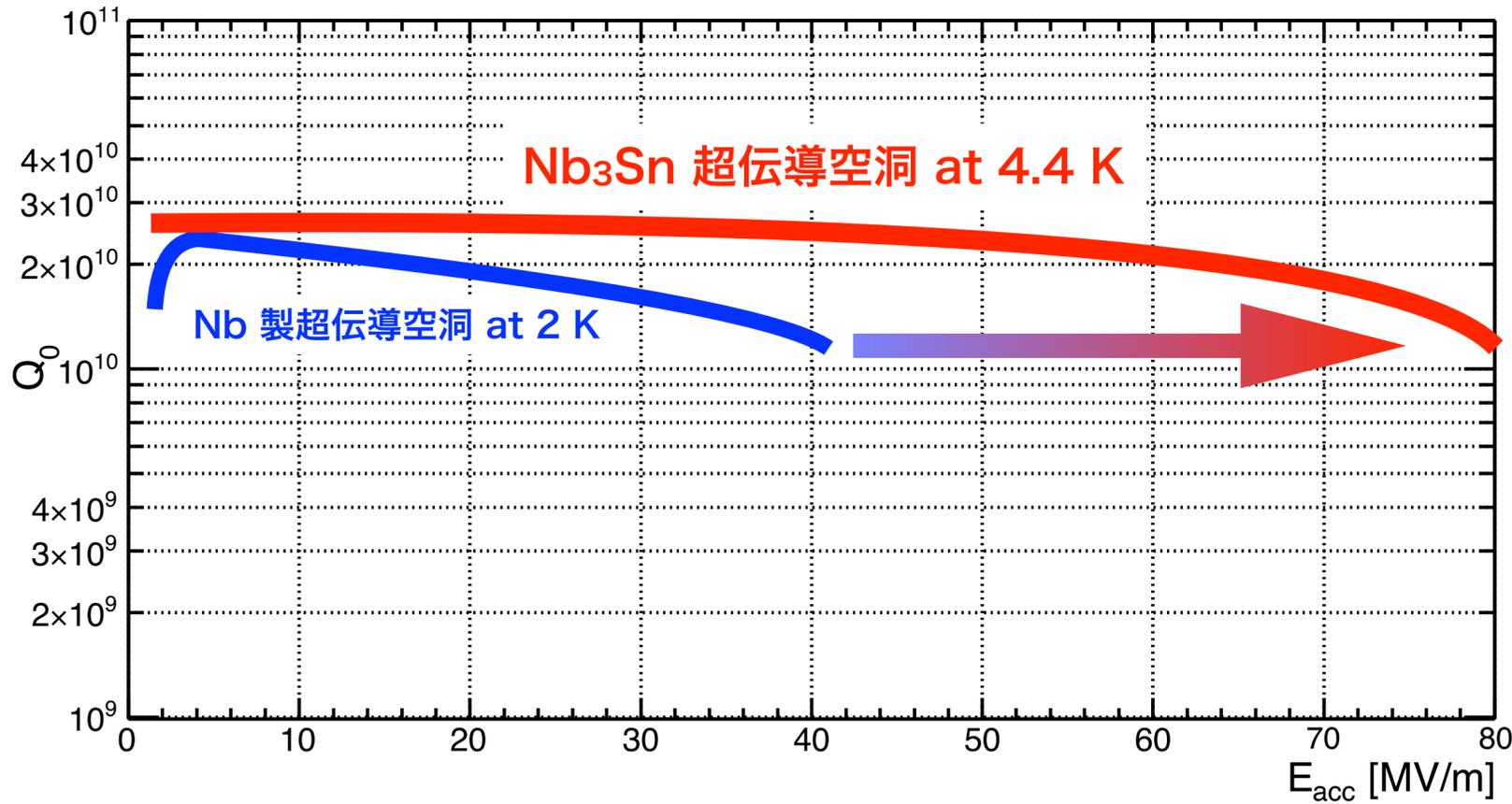
1.3 GHz TESLA 空洞



Nb の臨界磁場 $\mu_0 H_c \sim 200$ mT
→ 45 MV/m に相当

Nb 材料の本質的限界に近い

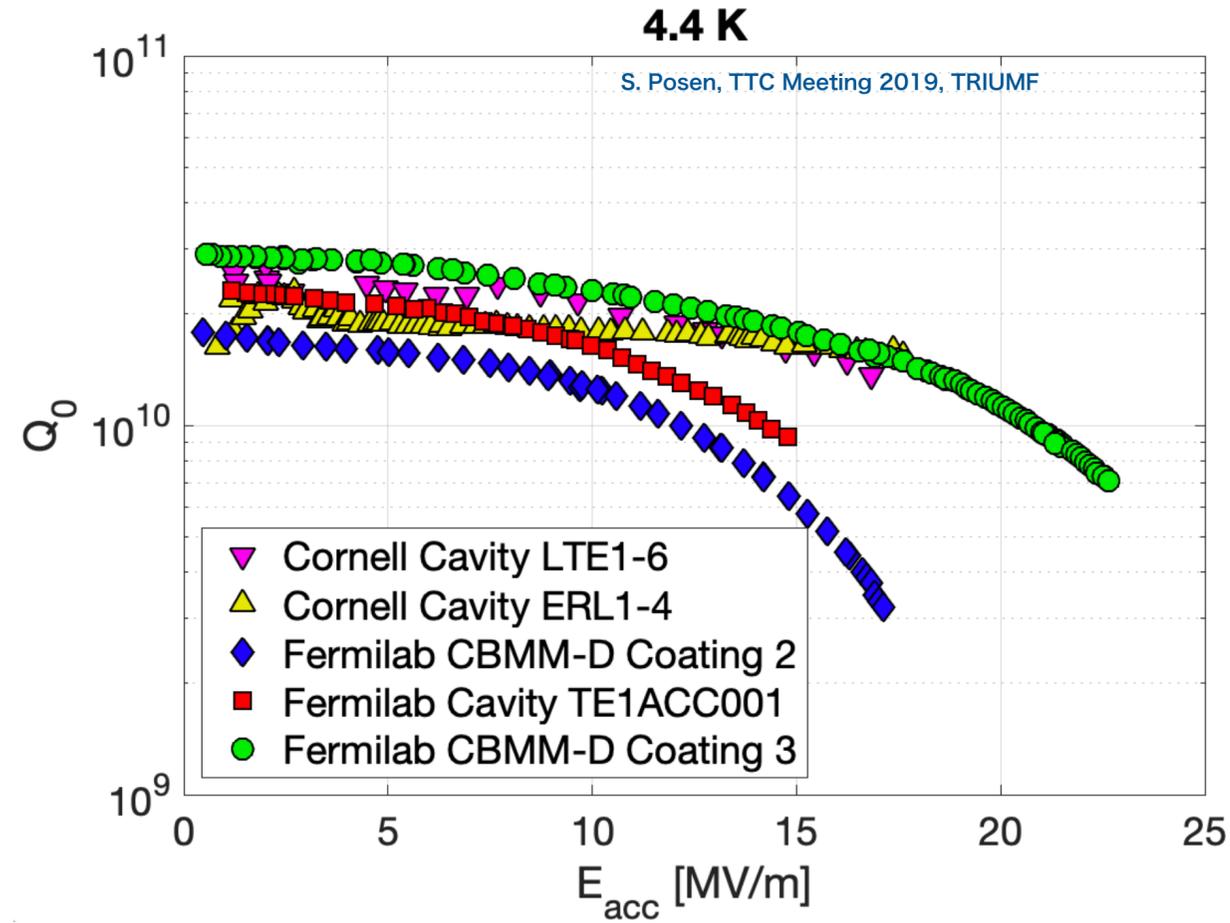
Nb₃Sn 超伝導加速空洞



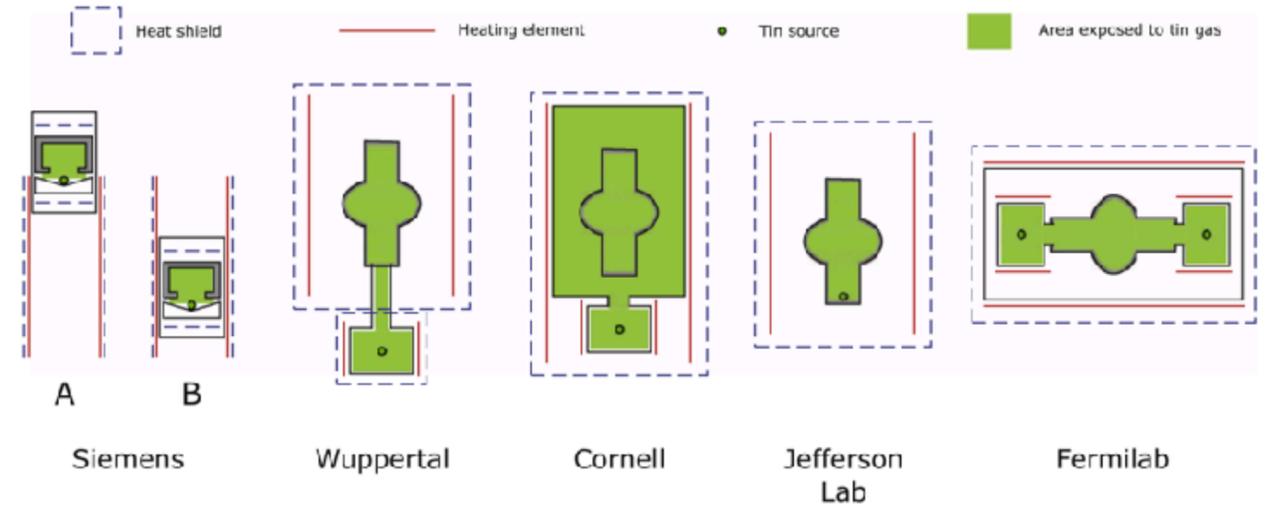
Nb₃Sn の利点

- Nb の約 2 倍の超伝導転移温度
-> 4.4 K での高 Q 値運転
- Nb の約 2 倍の H_{sh}
-> 理論的には Nb の約 2 倍の加速勾配

Nb₃Sn 超伝導加速空洞



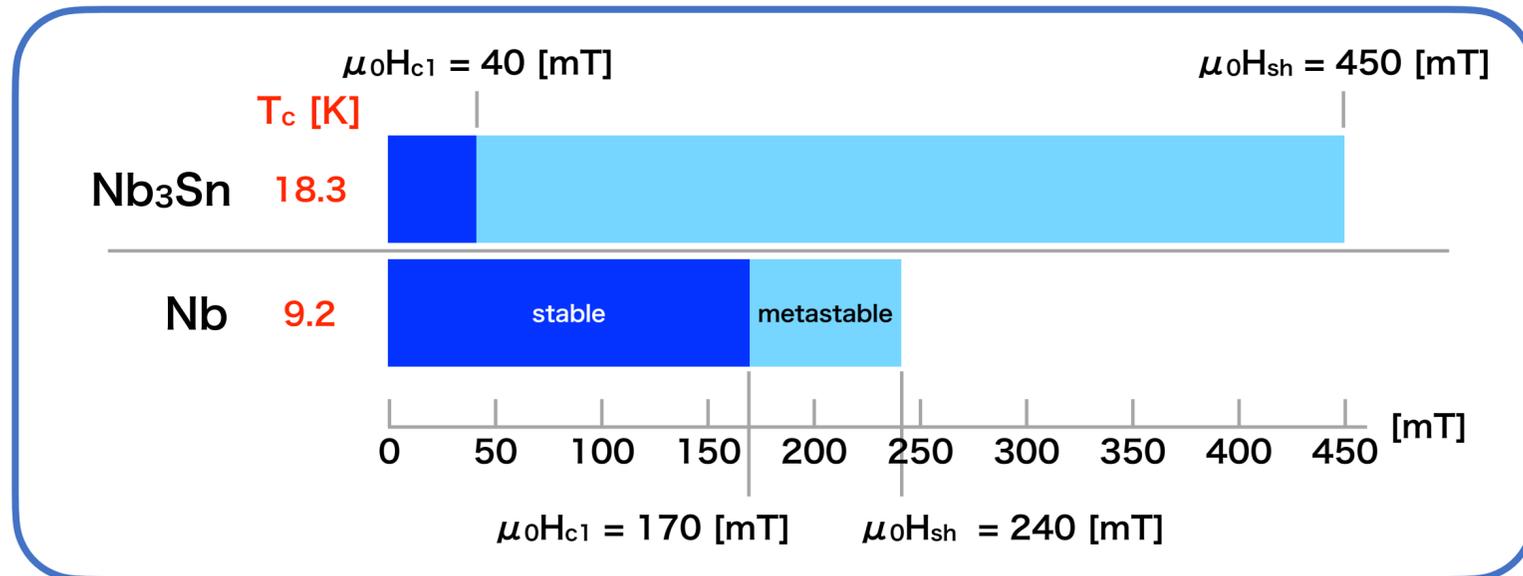
各研究所の Sn 熱拡散法



S Posen and D L Hall Supercond. Sci. Technol. 30 (2017) 033004

- 3×10^{10} の高 Q 値を 4.4 K で達成。
- 最大加速勾配は 22.5 MV/m (CW 運転)

↑ 96 mT に相当



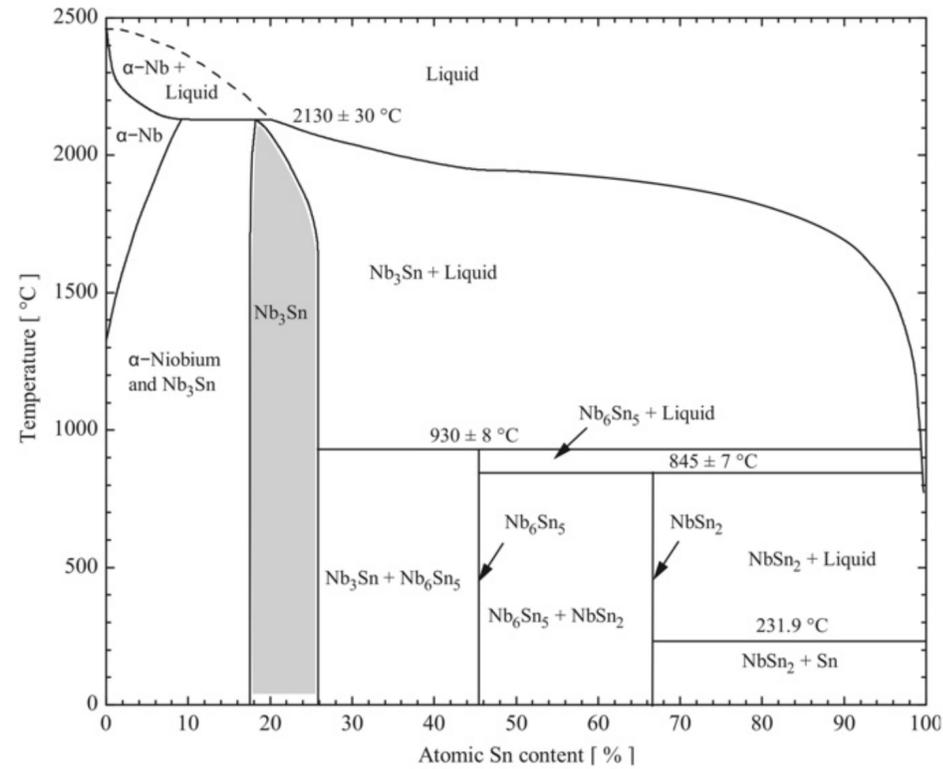
欠陥のないきれいな表面を実現できれば、理論的には Nb 空洞の約 2 倍の加速勾配を実現することができる。

Nb₃Sn 超伝導加速空洞

A. Godeke, Superconductor Science and Technology, 19(8):R68-R80, Jun 2006.

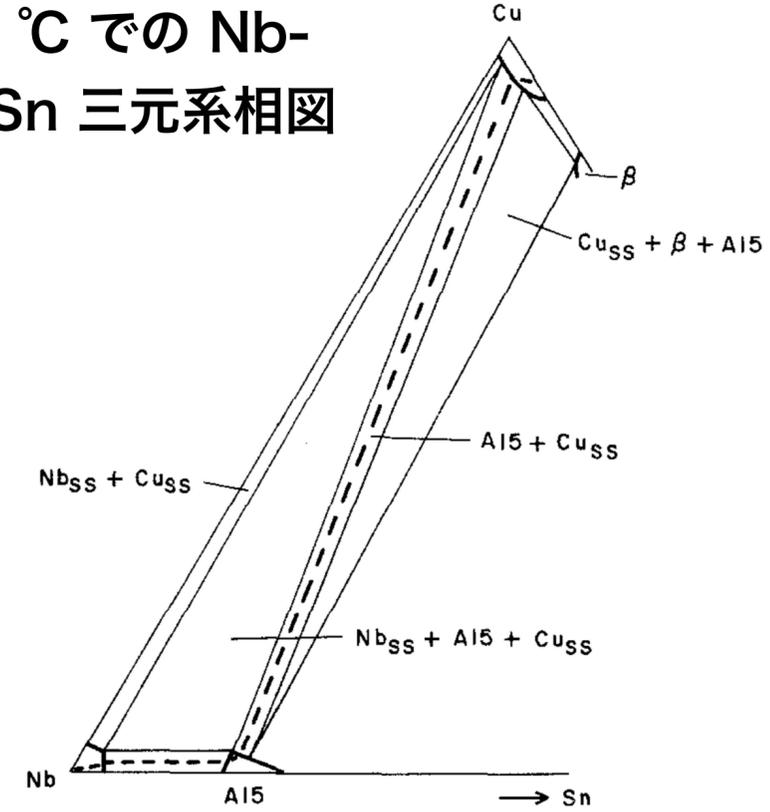
D. Dew-Hughes and T. S. Luhman, Journal of Materials Science, 13(9):1868-1876, Sep 1978.

Nb-Sn 二元系相図



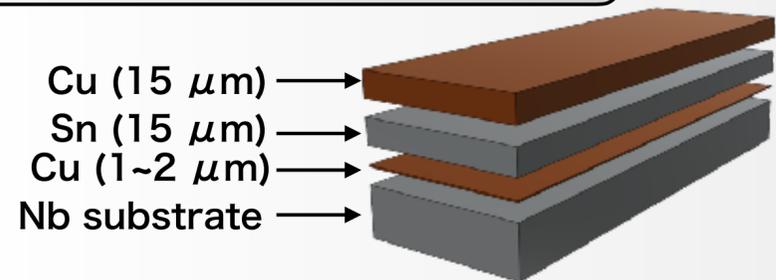
Sn 熱拡散法では Nb₃Sn を安定に形成するために約 1000°C 以上に加熱する必要がある。

700 °C での Nb-Cu-Sn 三元系相図

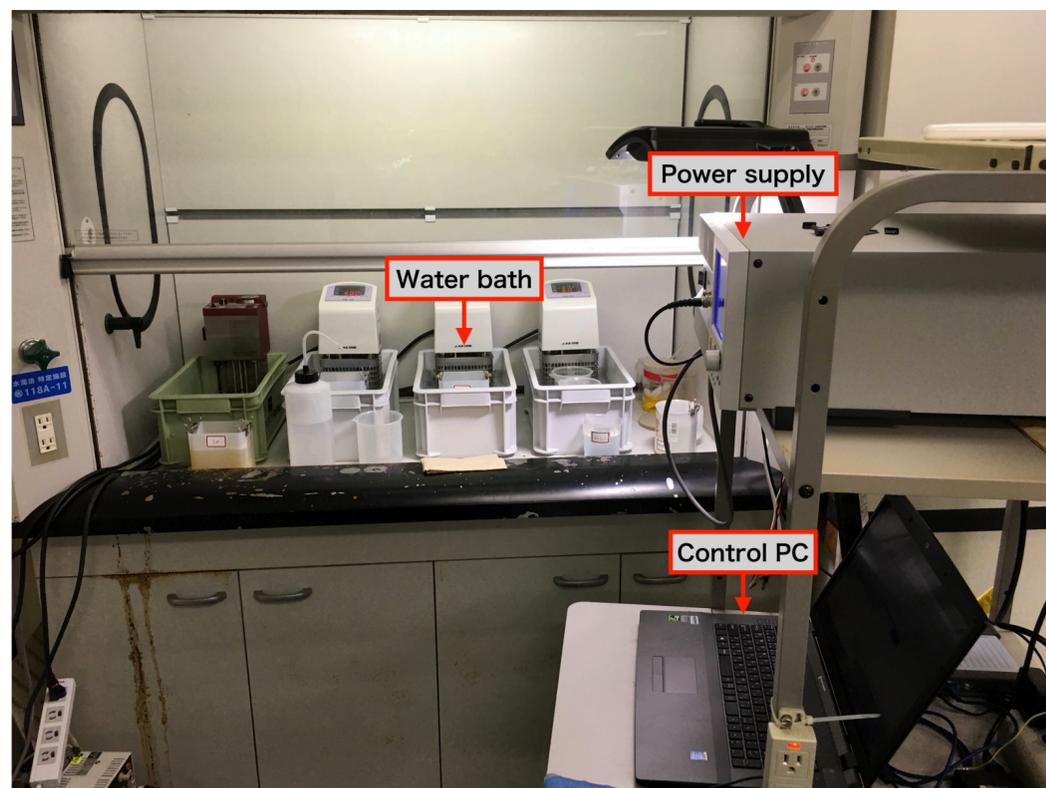
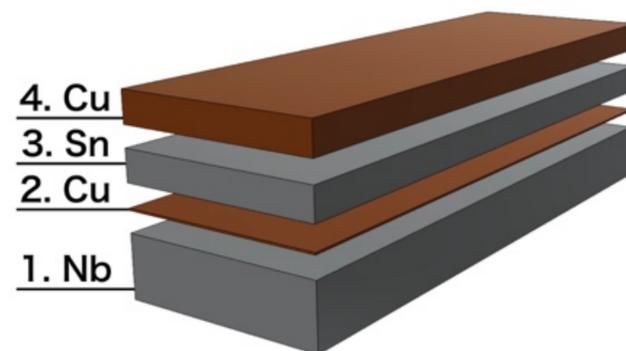
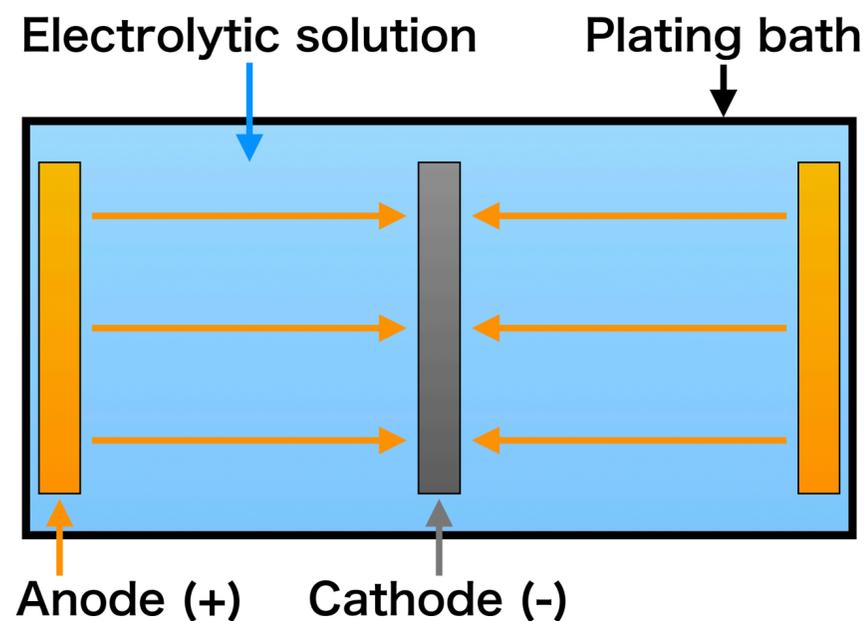


ブロンズを用いた場合、700°C で Nb₃Sn (A15) のみを安定に形成できる可能性がある。

電気メッキ法による Nb₃Sn 形成

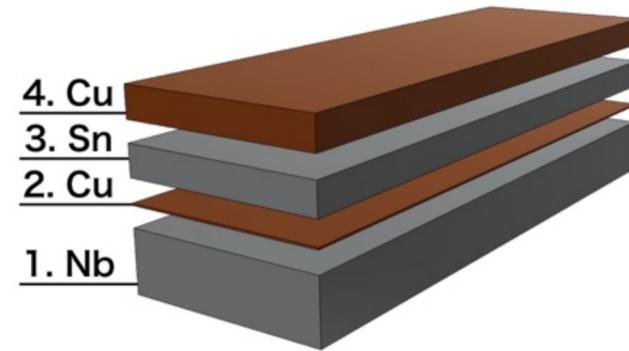
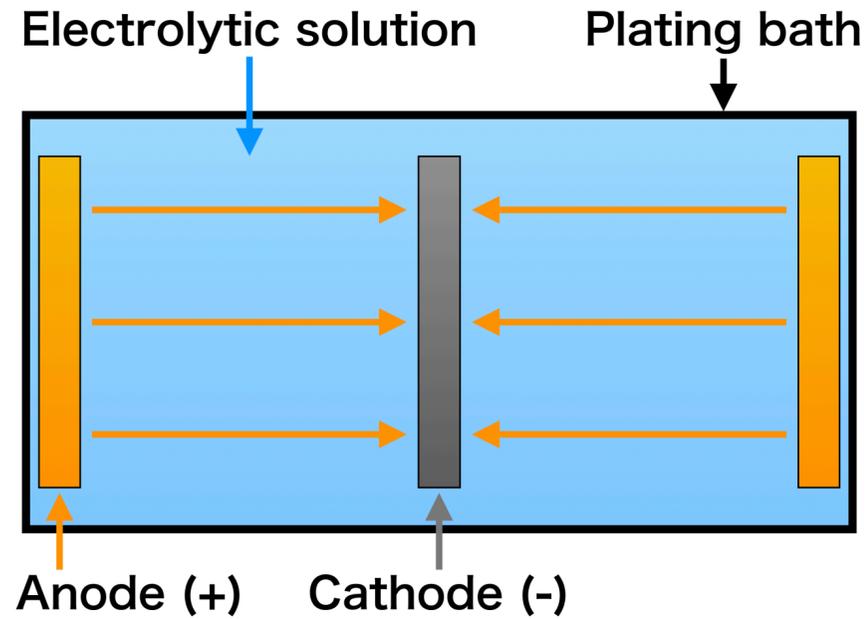


電気メッキ処理



処理工程	処理薬品	処理濃度 [L]
アルカリ脱脂	エースクリーン801	50 g
↓水洗		
電解脱脂	水酸化ナトリウム トップクリーナーE	50 g 50 ml
↓水洗		
エッチング	エッチャントTI	100 ml
↓水洗		
デスマット	35%塩酸	100 ml
↓水洗		
ノーシアンストライク銅メッキ	ソフト銅パーM ソフト銅パー3 ソフト銅パーS	500 ml 20 ml 50 g
↓水洗		
酸性スズメッキ	硫酸第一錫 98%硫酸 トップフローナMu トップフローナR	30 g 185 g 20 ml 8 ml
↓水洗		
ピロ銅メッキ	ピロ銅コンク液	200 ml

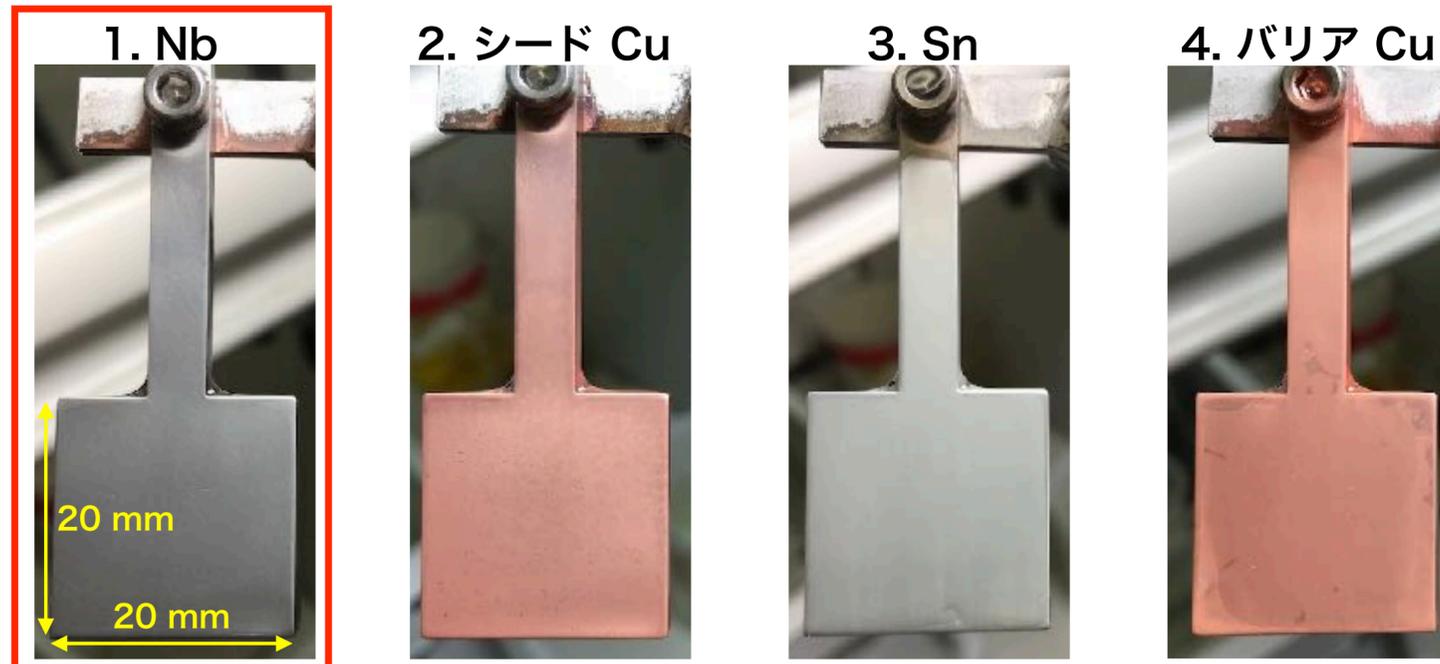
電気メッキ処理



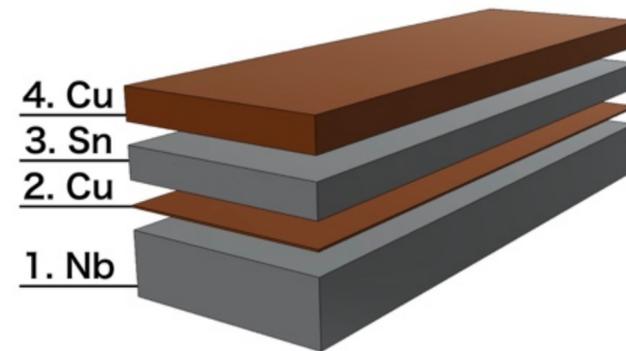
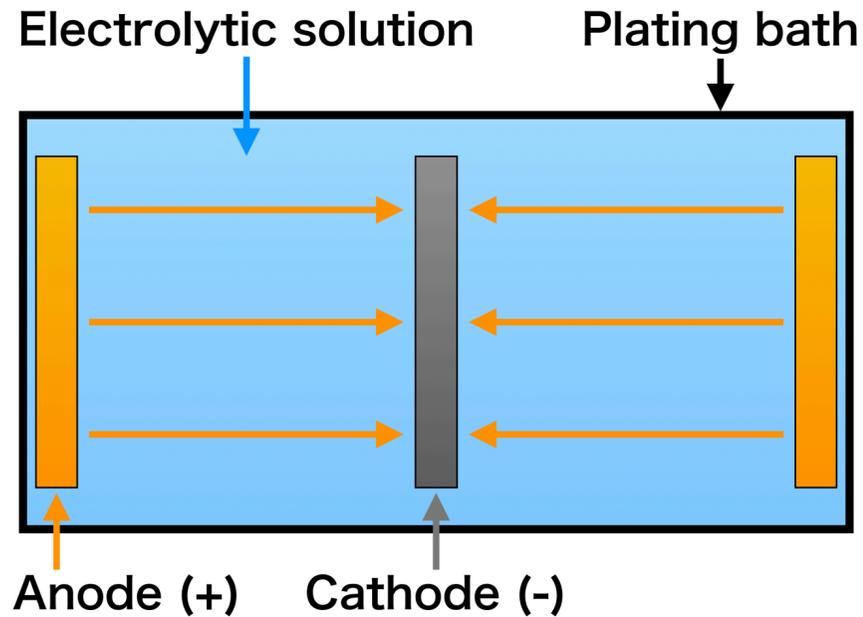
メッキ前処理

処理工程	処理薬品	処理濃度 [L]
アルカリ脱脂	エースクリーン801	50 g
↓水洗		
電解脱脂	水酸化ナトリウム トップクリーナーE	50 g 50 ml
↓水洗		
エッチング	エッチャントTI	100 ml
↓水洗		
デスマット	35%塩酸	100 ml
↓水洗		
ノーシアンストライク銅メッキ	ソフト銅パーM ソフト銅パー3 ソフト銅パーS	500 ml 20 ml 50 g
↓水洗		
酸性スズメッキ	硫酸第一錫 98%硫酸 トップフローナMu トップフローナR	30 g 185 g 20 ml 8 ml
↓水洗		
ピロ銅メッキ	ピロ銅コンク液	200 ml

東京電解製 Nb に対する各メッキ結果

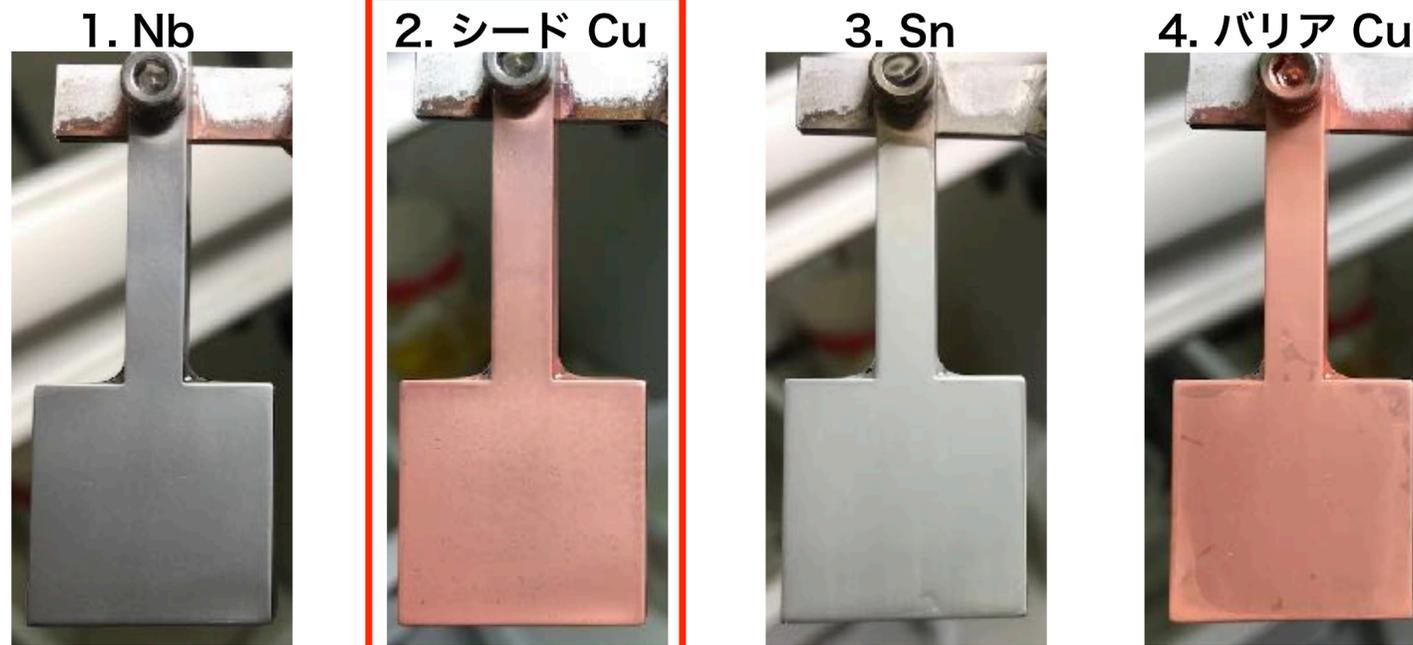


電気メッキ処理

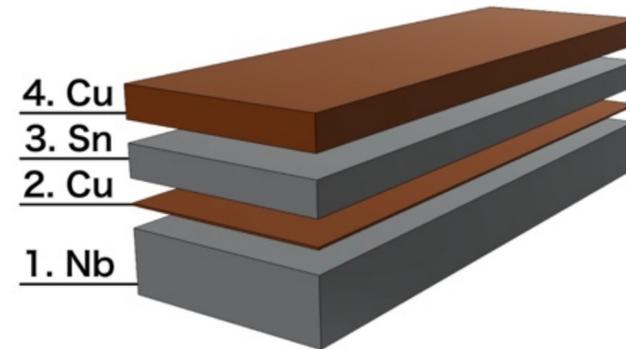
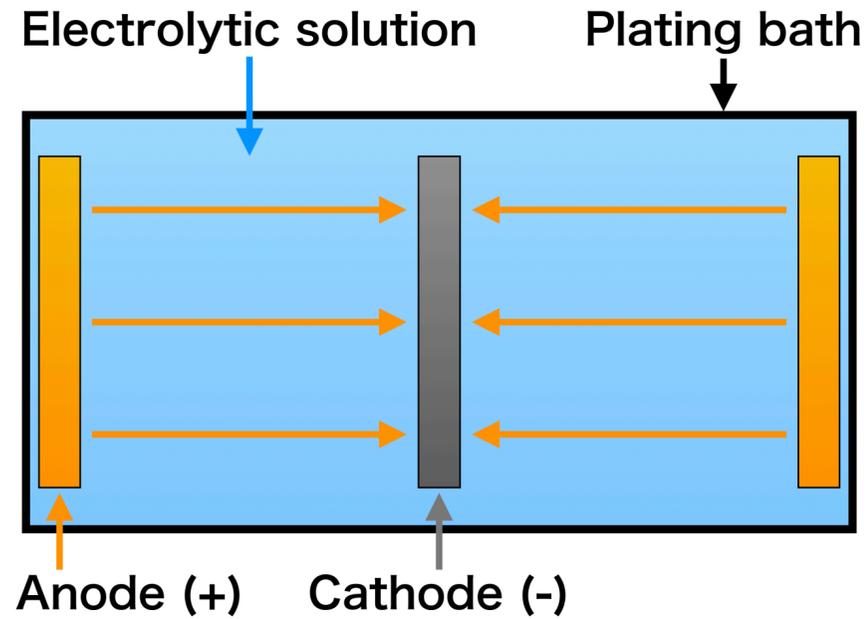


処理工程	処理薬品	処理濃度 [L]
アルカリ脱脂	エースクリーン801	50 g
↓水洗		
電解脱脂	水酸化ナトリウム トップクリーナーE	50 g 50 ml
↓水洗		
エッチング	エッチャントTI	100 ml
↓水洗		
デスマット	35%塩酸	100 ml
↓水洗		
2. シード Cu	ソフト銅パーM ソフト銅パー3 ノーシアンストライク銅メッキ ソフト銅パーS	500 ml 20 ml 50 g
↓水洗		
酸性スズメッキ	硫酸第一錫 98%硫酸 トップフローナMu トップフローナR	30 g 185 g 20 ml 8 ml
↓水洗		
ピロ銅メッキ	ピロ銅コンク液	200 ml

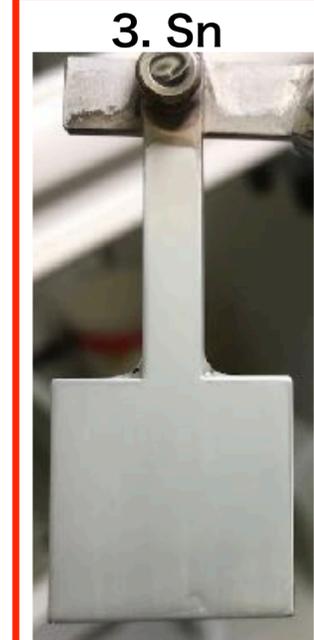
東京電解製 Nb に対する各メッキ結果



電気メッキ処理

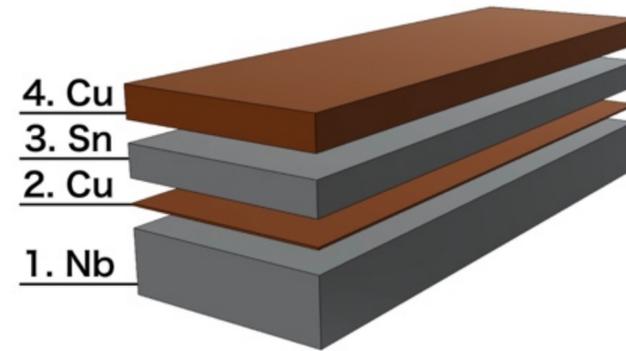
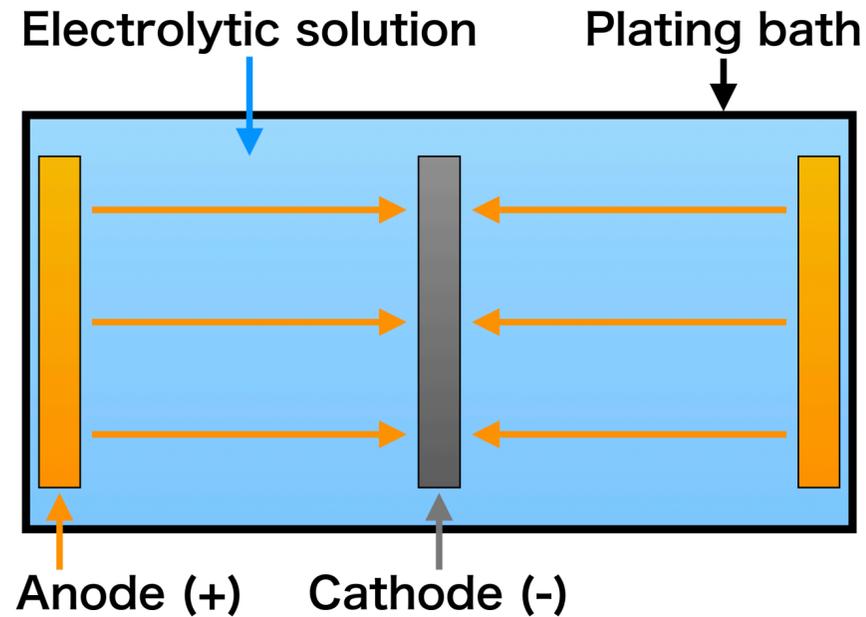


東京電解製 Nb に対する各メッキ結果

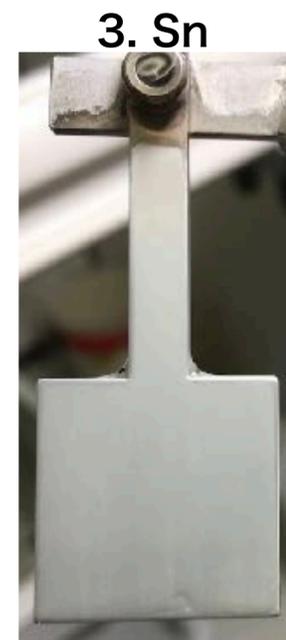


処理工程	処理薬品	処理濃度 [L]
アルカリ脱脂	エースクリーン801	50 g
↓水洗		
電解脱脂	水酸化ナトリウム トップクリーナーE	50 g 50 ml
↓水洗		
エッチング	エッチャントTI	100 ml
↓水洗		
デスマット	35%塩酸	100 ml
↓水洗		
ノーシアンストライク銅メッキ	ソフト銅パーM ソフト銅パー3 ソフト銅パーS	500 ml 20 ml 50 g
↓水洗		
3. Sn	硫酸第一錫 98%硫酸 トップフローナMu トップフローナR	30 g 185 g 20 ml 8 ml
↓水洗		
ピロ銅メッキ	ピロ銅コンク液	200 ml

電気メッキ処理



東京電解製 Nb に対する各メッキ結果

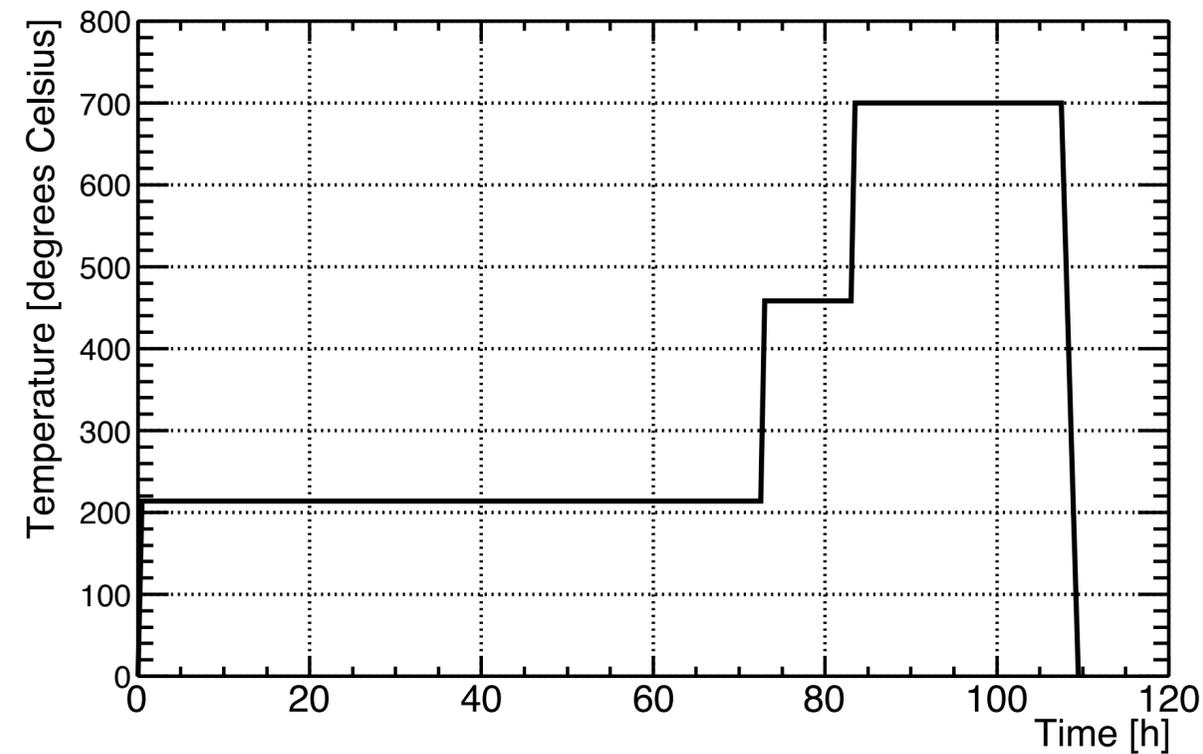


処理工程	処理薬品	処理濃度 [L]
アルカリ脱脂	エースクリーン801	50 g
↓水洗		
電解脱脂	水酸化ナトリウム トップクリーナーE	50 g 50 ml
↓水洗		
エッチング	エッチャントTI	100 ml
↓水洗		
デスマット	35%塩酸	100 ml
↓水洗		
ノーシアンストライク銅メッキ	ソフト銅パーM ソフト銅パー3 ソフト銅パーS	500 ml 20 ml 50 g
↓水洗		
酸性スズメッキ	硫酸第一錫 98%硫酸 トップフローナMu トップフローナR	30 g 185 g 20 ml 8 ml
↓水洗		
ピロ銅メッキ	ピロ銅コンク液	200 ml

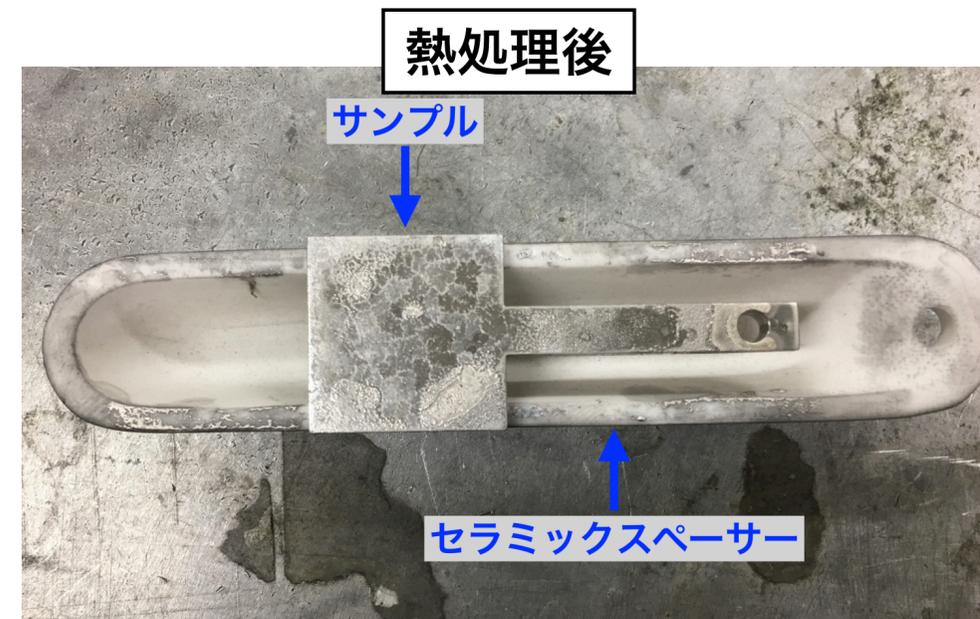
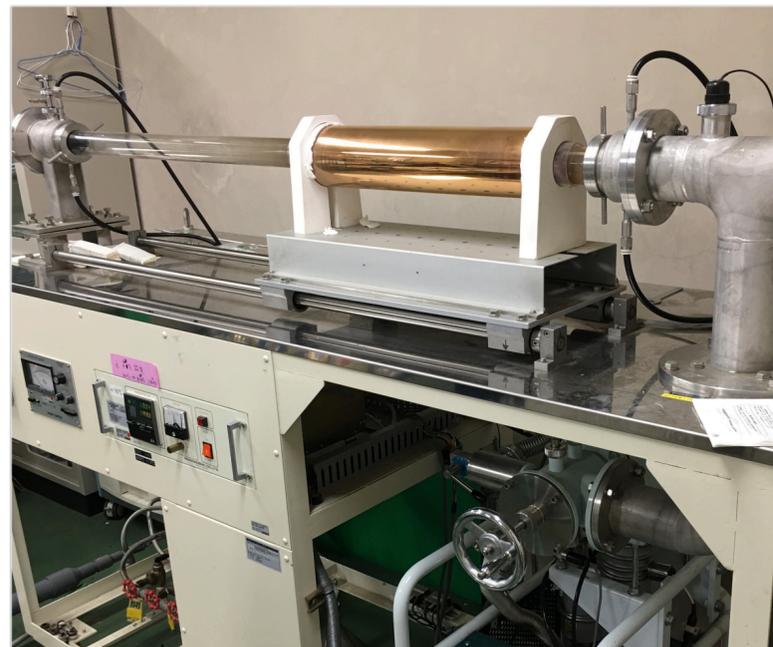
4. バリア Cu

4 K 高 Q 値運転可能な超伝導加速空洞のための電気メッキ法による Nb₃Sn 成膜

Nb₃Sn 成膜熱処理



- 214°C で 72 時間キープ
->メッキ層のストレスを緩和する。
Sn 層と Cu 層間の拡散反応が開始する。
- 458°C で 10 時間キープ
->Sn 層が液化する。
Nb と Cu との拡散反応が開始する。
- 700°C で 24 時間かけて Nb₃Sn 層を形成する。



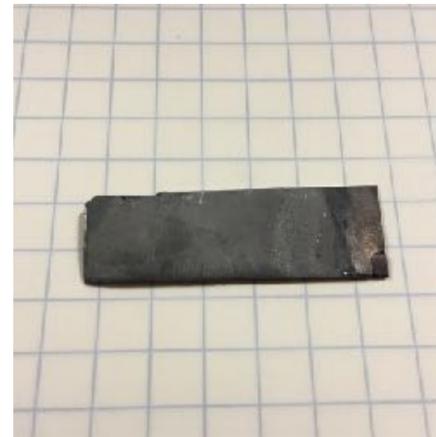
表面にはブロンズが存在する。

ブロンズ層の除去

BCP 処理

FNAL サンプルに対して BCP 液 ($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1 : 1$) を用いたブロンズ層除去を試みた。

FNAL サンプル



BCP 処理 1 分



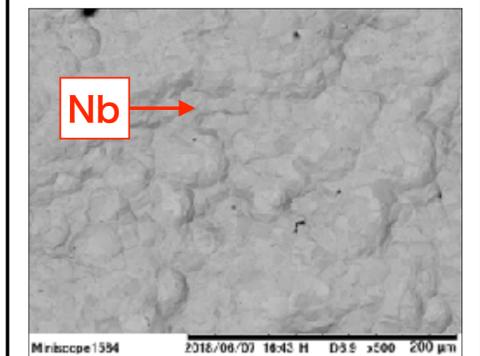
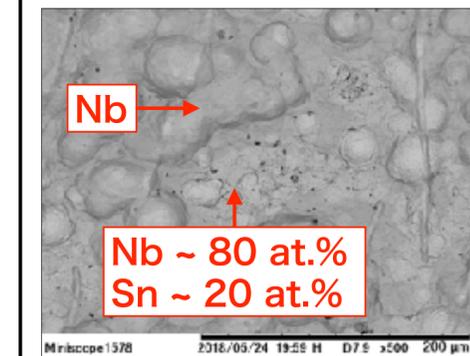
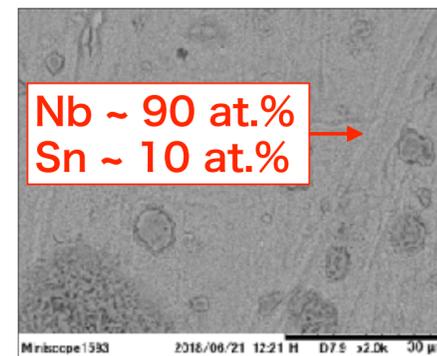
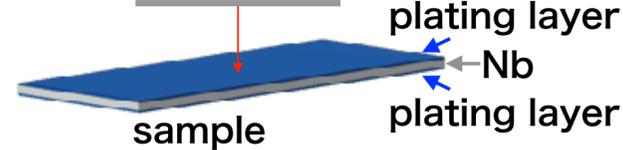
BCP 処理 1.5 分



BCP 処理 3 分



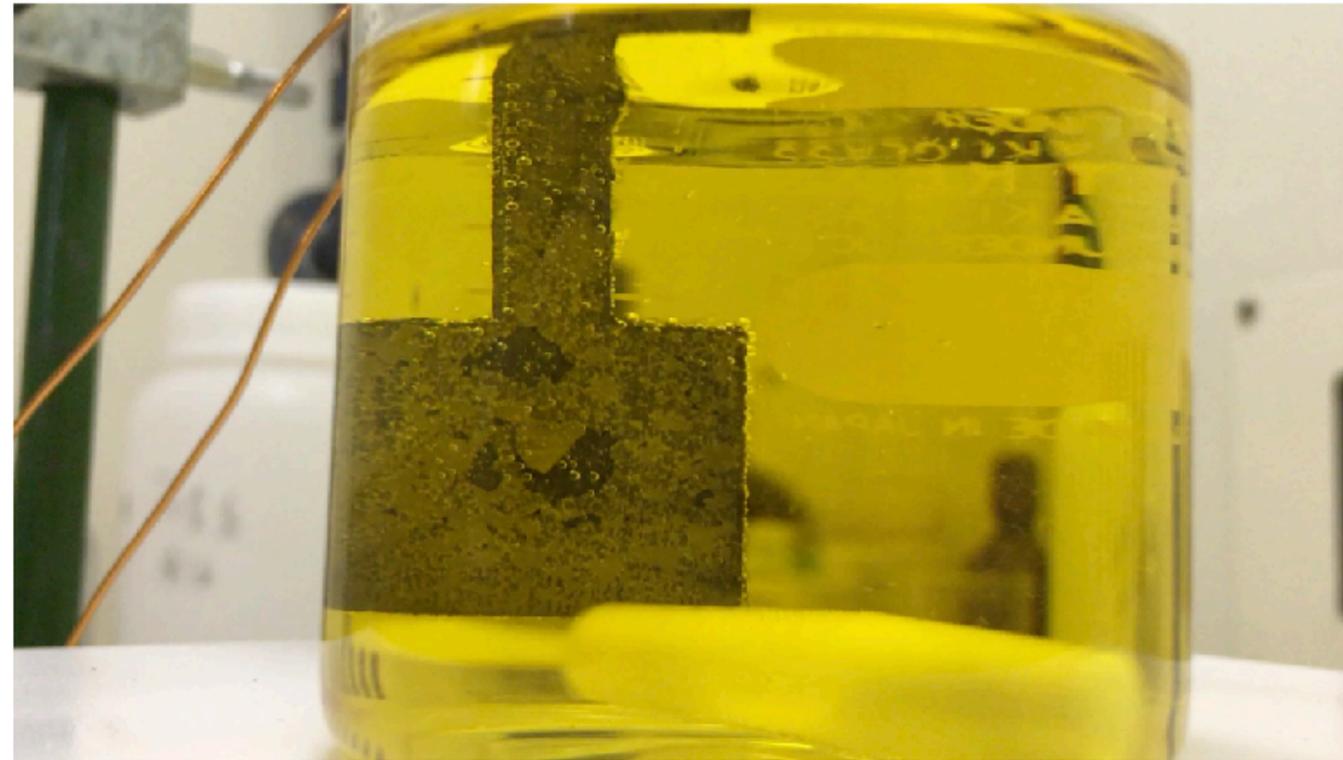
SEM, EDS



BCP 液を用いてブロンズ層が除去できたが、 Nb_3Sn 層も除去された。

化学溶液	反応性
$\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$	無
$\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 30 : 5$ (at 60°C)	無
HCl	無
$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$	無
BCP ($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 1 : 1$)	有
王水 ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$)	有

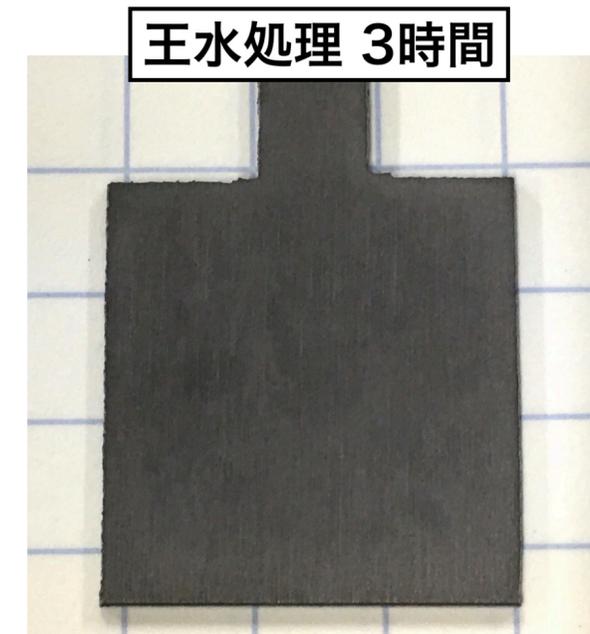
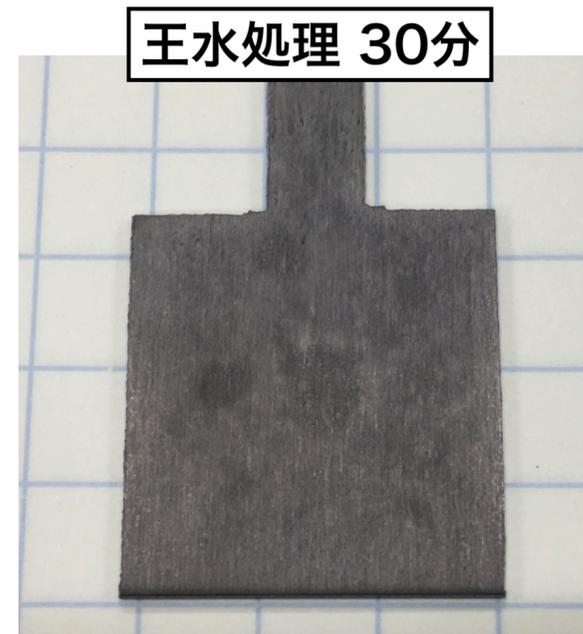
王水処理



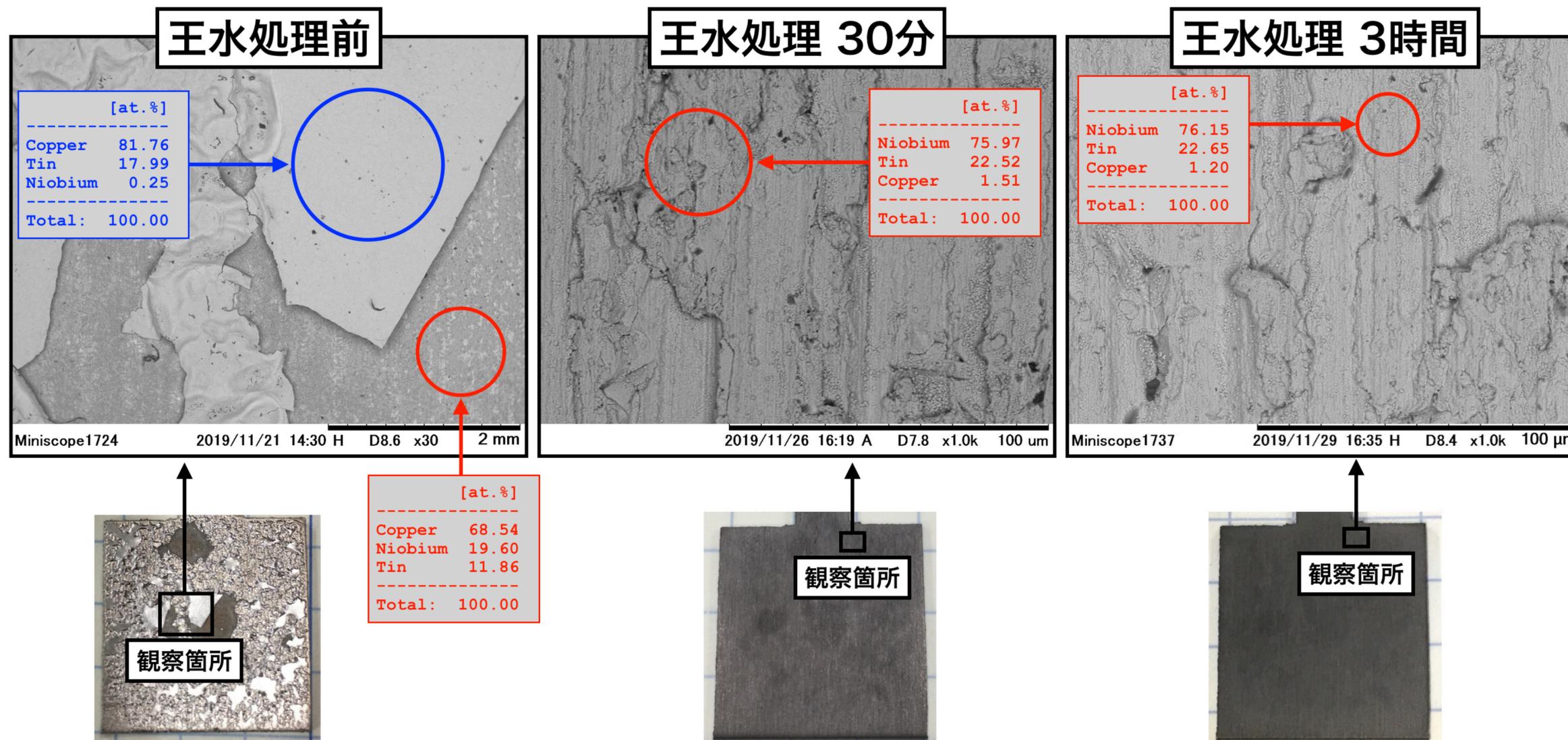
KEK サンプルに対して王水 ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$) を用いたブロンズ層除去を試みた。

王水処理時間	010 サンプル質量
0.5 時間	4.5357 g
1 時間	4.5355 g
3 時間	4.5355 g

30分間の王水処理で表面のブロンズ層はきれいに除去された。

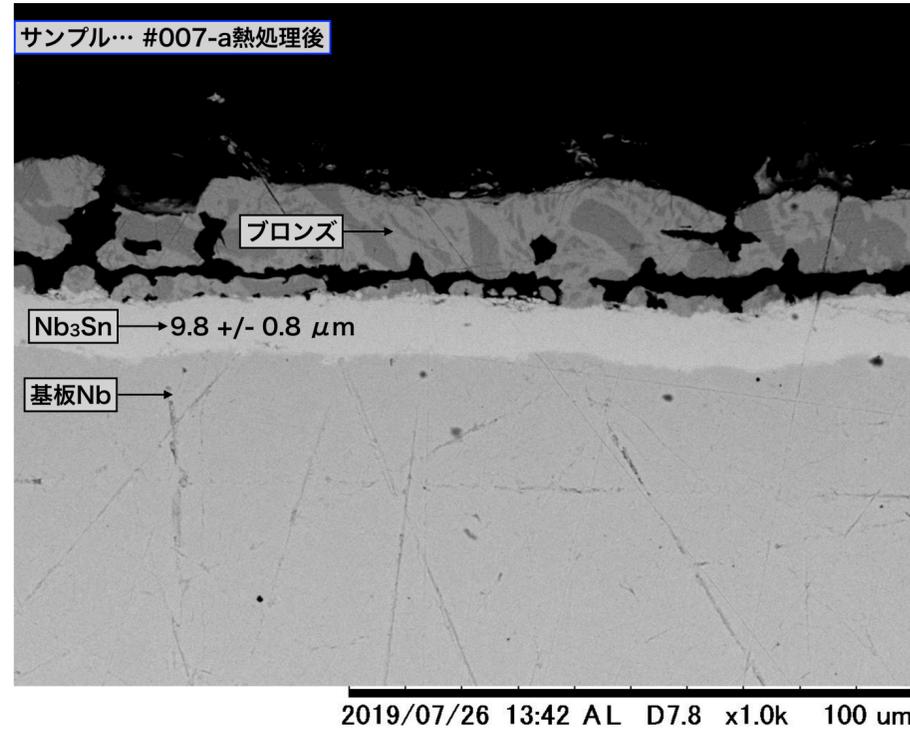


王水処理

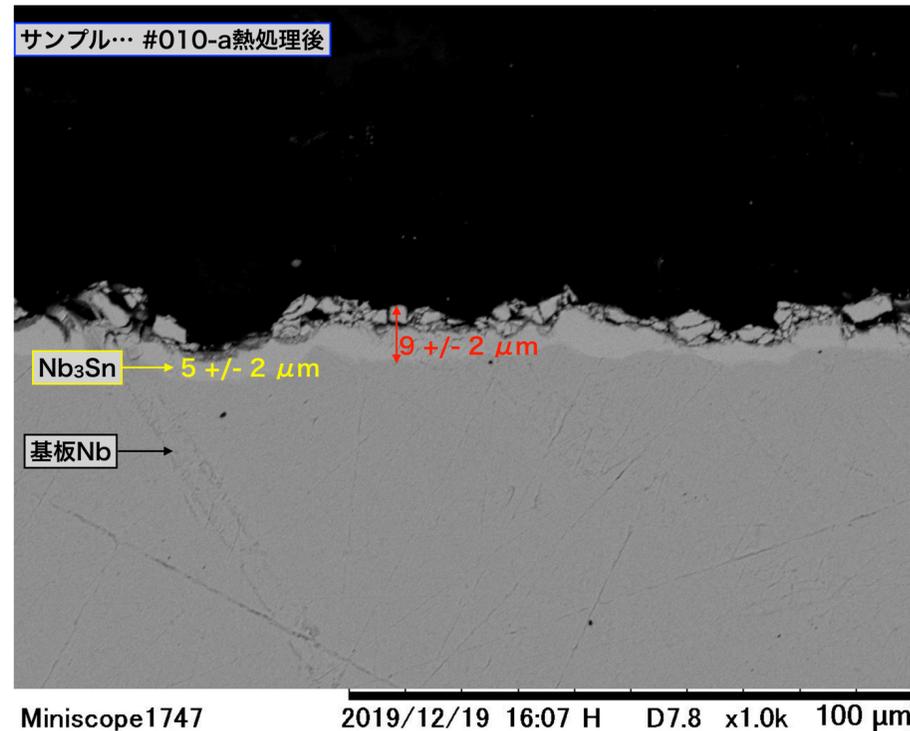


1時間の王水処理以降はサンプルの質量に変化がなく SEM による表面観察からも Nb₃Sn 表面の様子に変化がなかった。-> Nb₃Sn は室温の王水に対しては不活性。
-> 王水処理でブロンズ層のみを除去できる。

SEM による断面観察

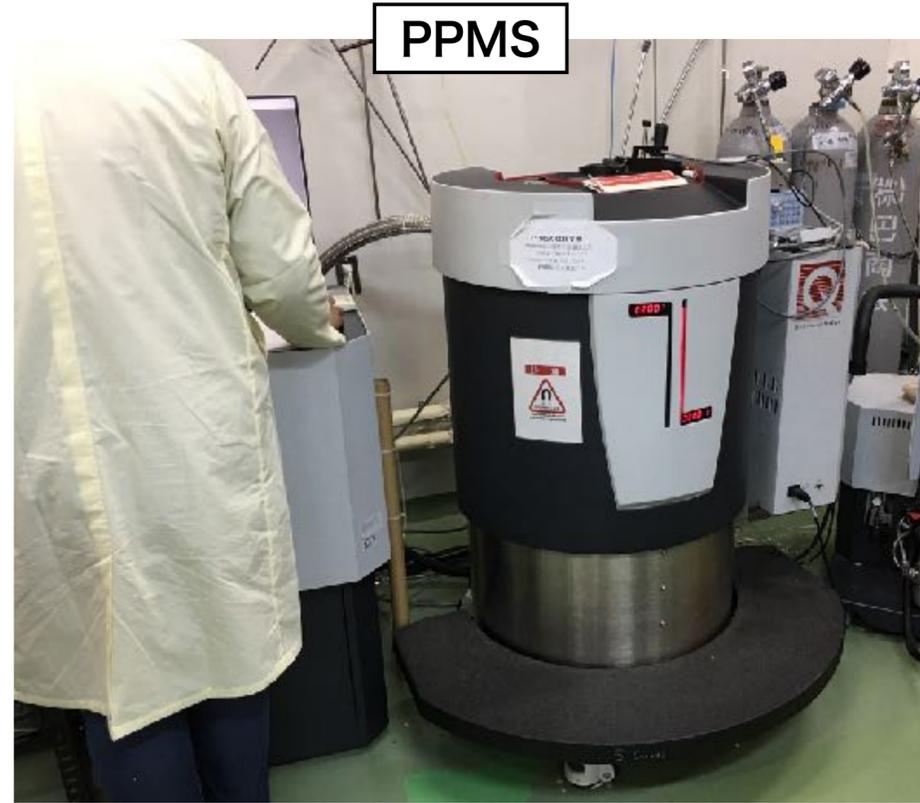


メッキ番号	基板 Nb	Nb ₃ Sn層	備考
007a	ニラコ	9.8 +/- 0.8 μm	
010a	ニラコ	5 +/- 2 μm (9 +/- 2 μm)	ブロンズ層除去後
014a	ニラコ	11 +/- 2 μm	
016a	ニラコ	11 +/- 1 μm	
018b	東京電解	10.7 +/- 0.9 μm	



ブロンズ層除去前のサンプルでは約 10 μm の Nb₃Sn 層が確認された。
 ブロンズ層除去後のサンプルでは Nb₃Sn 層厚みが 5 μm。
 (表面のグレインまで考慮すると 9 μm)
 -> 約 10 μm の Nb₃Sn 層の最表面では Nb₃Sn 相が形成されていない可能性がある。

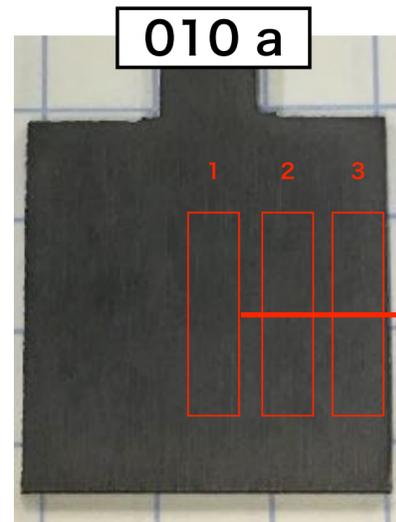
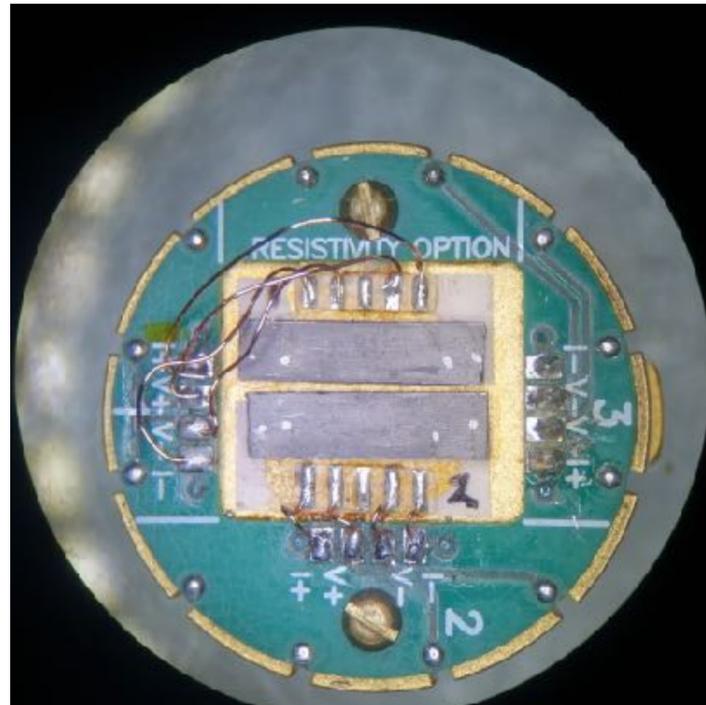
T_c 測定



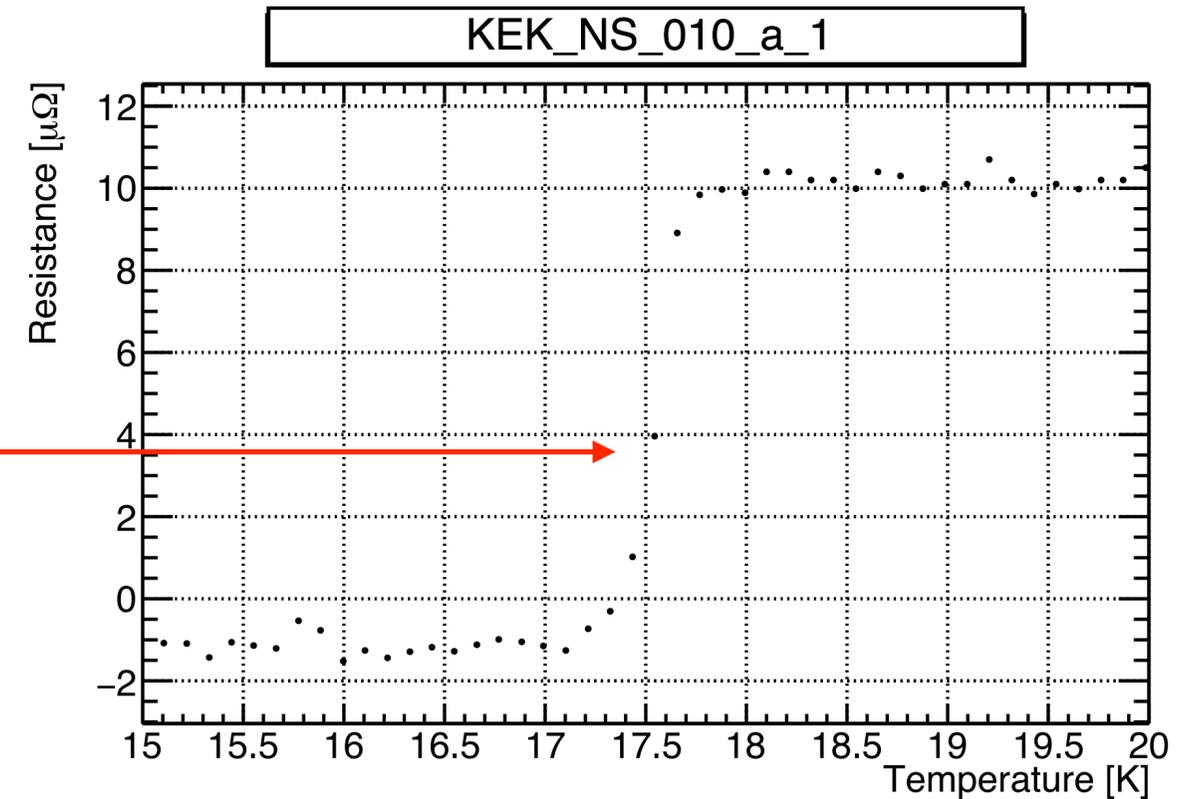
PPMS

4つのサンプルに対し、それぞれ赤枠のように 3mm*11mm の短冊を切り出し、中心から 1, 2, 3 と番号付けした。

測定サンプルは 010a, 014a, 016a, 018b の4つ、合計 12 回 T_c 測定。



010 a

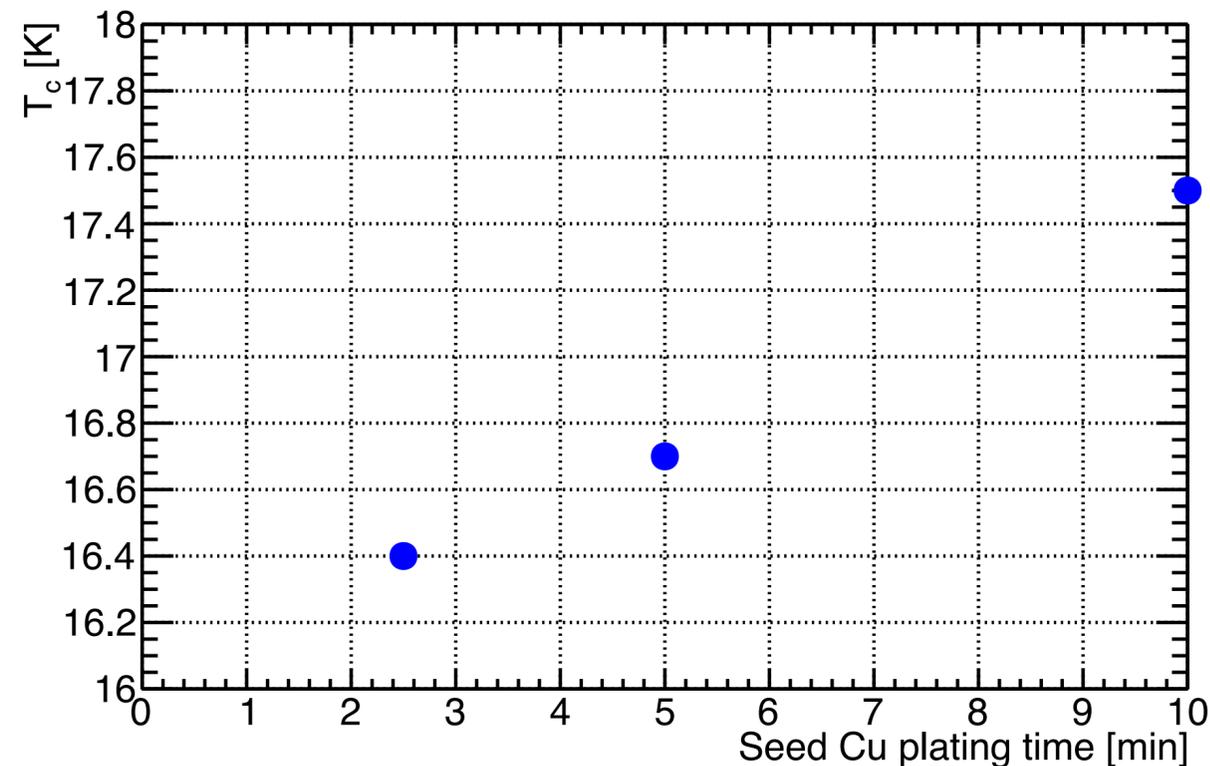


測定したすべてのサンプルで超伝導転移を確認した。

T_c 測定

切り出し位置番号

メッキ番号	基板 Nb	seed Cu		Sn		barrier Cu		①		②		③		平均 T _c
		電流密度	時間	電流密度	時間	電流密度	時間	T _c	転移幅	T _c	転移幅	T _c	転移幅	
010a	ニラコ	2 A/dm ²	10 分	4 A/dm ²	7.5 分	4 A/dm ²	15 分	17.5	0.32	17.5	0.43	17.5	0.45	17.5
014a	ニラコ	2 A/dm ²	2.5 分	4 A/dm ²	20 分	4 A/dm ²	15 分	17.1	0.81	17.4	0.43	17.5	0.35	17.3
016a	ニラコ	2 A/dm ²	5 分	4 A/dm ²	7.5 分	4 A/dm ²	10 分	16.5	1.2	16.7	1.4	17	1.1	16.7
018b	東京電解	2 A/dm ²	2.5 分	4 A/dm ²	7.5 分	4 A/dm ²	10 分	16.7	1	16.5	1.3	16	0.73	16.4



- seed Cu 層が厚いほうが T_c が高くなる傾向にある。また、サンプルの位置毎の T_c のばらつきも小さくなる傾向にある。
- 010a はブロンズ層除去のために王水に 3 時間つけたサンプルだが、Nb₃Sn の転移が確認できたので、王水による Nb₃Sn の劣化はないと考えられる。

まとめ



- 超伝導加速空洞の材料として Nb₃Sn が注目されている。
- Sn 熱拡散法を用いた Nb₃Sn 超伝導加速空洞では、高 Q 値は実現できているが、高加速勾配を実現することはまだできていない。
- 超伝導線材におけるブロンズ法に着目し、電気メッキを用いた Nb₃Sn 膜形成試験を行った。
- 王水を用いたブロンズ層除去試験では、ブロンズ層のみを除去することに成功した。
- SEM 断面観察により、10 μm 厚程度の Nb₃Sn 層を確認した。
- PPMS を用いた T_c 測定では 17.5 K の転移温度を確認した。
- より大面積の Nb 板材や円筒形 Nb 板への Nb₃Sn 膜形成試験を計画している。