

準条件にて EP は進行し、研磨速度 $1.10 \mu\text{m}/\text{min}$ が得られた。電流は正弦波電圧に対応して正弦波状に変化していた。研磨表面は光沢がなく、SEM 観察(2000 倍)ではお椀状のくぼみが複数見られるような表面であった。これらの研磨速度や表面状態は矩形波(パルス反転)電圧の類似条件時とほぼ同様であった。

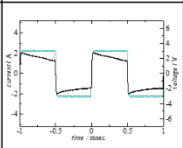
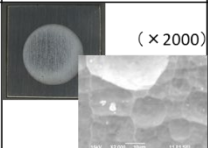
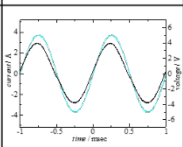
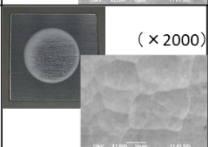
	電流、電圧波形	研磨後表面 (デジカメ、SEM)	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
矩形波 電圧		 ($\times 2000$)	0.94
正弦波 電圧		 ($\times 2000$)	1.10

Figure 2: Waveforms of current and voltage, polished surfaces and polishing rate of pulse and sinusoidal voltage EP.

3.2 電圧(両振幅)依存性

正弦波電圧のピークを $\pm 3 \text{ V}$ (両振幅 6 V)、 $\pm 5 \text{ V}$ (両振幅 10 V)、 $\pm 10 \text{ V}$ (両振幅 20 V)と変化させたときの電流電圧波形、研磨後表面、研磨速度を Fig. 3 に示す。また、両振幅 $6 \sim 20 \text{ V}$ に対する研磨速度をまとめたグラフを Fig. 4 に示す。これらの電圧範囲ではいずれも研磨が起こっており、両振幅電圧が大きいほど研磨速度が大きくなったが、両振幅 12 V 以上で研磨速度は一定となっていた。研磨表面はいずれも凹凸が見られたが、電圧が大きいほうがやや改善されているように見えた。また両振幅が大きい場合は研磨後表面に変色が見られた。これは表面にニオブ酸化膜が形成されているものと思われる。

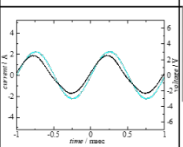
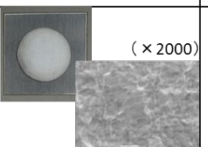
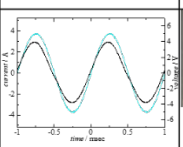
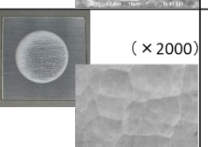
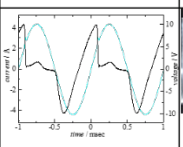
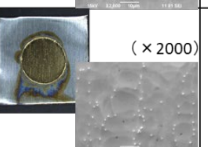
	電流、電圧波形	研磨後表面 (顕微鏡、SEM)	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
$\pm 3 \text{ V}$ (両振幅 6 V)		 ($\times 2000$)	0.43
$\pm 5 \text{ V}$ (両振幅 10 V)		 ($\times 2000$)	1.10
$\pm 10 \text{ V}$ (両振幅 20 V)		 ($\times 2000$)	1.32

Figure 3: Amplitude dependence of current waveform, polished surface and polishing rate.

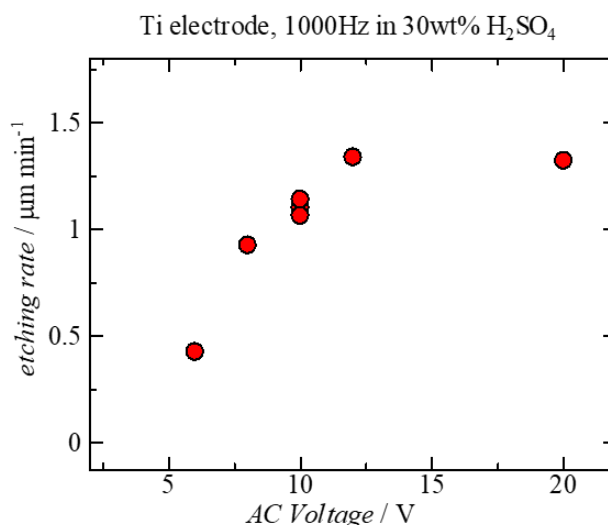


Figure 4: A graph of voltage (amplitude) vs polishing rate.

3.3 周波数依存性

正弦波電圧の周波数を $200 \sim 5000 \text{ Hz}$ で変化させたときの電流電圧波形、研磨後表面、研磨速度を Fig. 5 に、周波数 $200 \sim 5000 \text{ Hz}$ に対する研磨速度のグラフを Fig. 6 に示す。

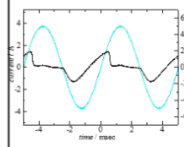
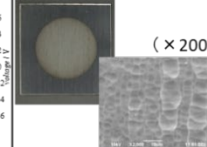
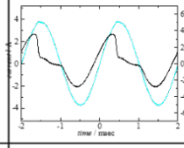
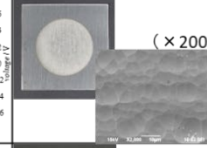
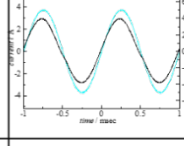
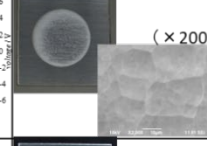
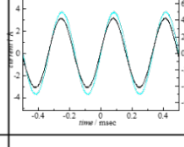
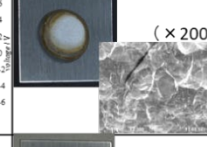
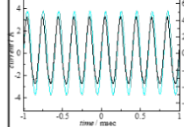

	電流、電圧波形	研磨後表面 (顕微鏡、SEM)	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
200 Hz		 ($\times 2000$)	0.23
500 Hz		 ($\times 2000$)	0.54
1000 Hz		 ($\times 2000$)	1.10
3000 Hz		 ($\times 2000$)	0.55
5000 Hz		 ($\times 2000$)	0.0

Figure 5: Frequency dependence of current waveform, polished surface and polishing rate.

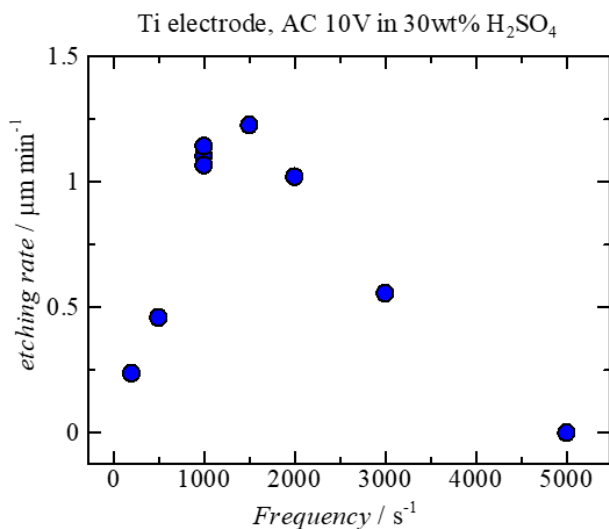


Figure 6: A graph of frequency vs polishing rate.

研磨速度は 1000~1500 Hz 付近がピークとなっており、5000 Hz では研磨が進まなかった。電流波形は 1000 Hz 以上では電圧波形に追従する形状となっていたが、200、500 Hz では電圧波形に追従せず電流がピークから電圧より早く低下する形状となっていた。研磨表面にはいずれも光沢はなく、お椀状のくぼみが見られた。

3.4 硫酸濃度依存性

電解液の硫酸濃度を 10~50wt% で変化させたときの電流電圧波形、研磨表面、研磨速度を Fig. 7 に、硫酸濃度 10~50wt% に対する研磨速度のグラフを Fig. 8 に示す。研磨速度は 30~40wt% がピークとなっていた。また 5wt% では研磨は進まなかった。研磨表面にはいずれも光沢はなく、お椀状のくぼみが見られた。

3.5 その他のパラメータ

その他のパラメータとして以下の項目の確認を行った。

- ① 電解液として中性塩 Na₂SO₄ 飽和溶液、40wt%リン酸溶液にて EP を行ったが、研磨は進行しなかった。
- ② 温度を低温 (~23°C → ~13°C) にして EP をおこなったところ、研磨速度がやや低下した (1.10 → 0.98 μm/min)。電流波形や研磨後表面はほとんど変化がなかった。
- ③ 電解液に増粘剤を投入して粘度を変化させたが、電流波形、研磨速度、研磨後表面ともほとんど変化しなかった。
- ④ 攪拌強度や電極間距離を変化させて EP を行ったが、電流波形、研磨速度、研磨後表面ともほとんど変化しなかった。
- ⑤ 研磨エリアを大きくすると電流が増加するが、比例はせず飽和する傾向であった。また研磨エリアが大きいほど研磨速度が小さく、表面が荒れる傾向があった。

	電流、電圧波形	研磨後表面 (顕微鏡、SEM)	研磨速度 (μm/min)
10 wt%			0.41
20 wt%			0.92
30 wt%			1.10
40 wt%			1.13
50 wt%			0.94

Figure 7: Sulfuric acid concentration dependence of current waveform, polished surface and polishing rate.

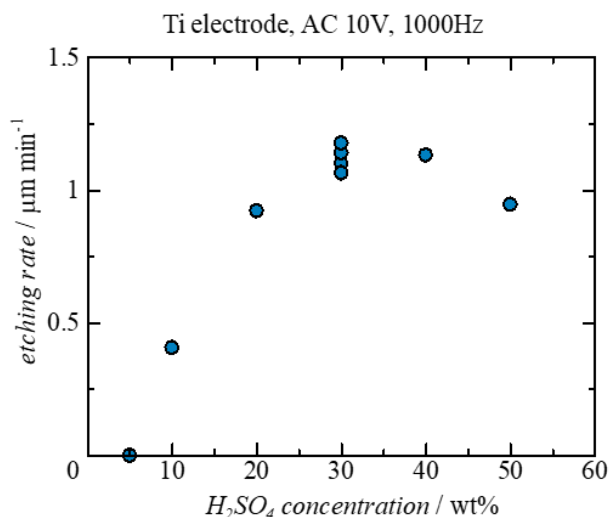


Figure 8: A graph of sulfuric acid concentration vs polishing rate.

4. まとめ

フッ酸を用いないニオブ電解研磨法の一つとして、希硫酸と正弦波電圧を用いた電解研磨を実施した。

パルス反転(矩形波)電圧を用いた電解研磨と比較したところ、ほぼ同様の研磨後表面、研磨速度が得られていることが分かった。

正弦波電圧 EP での研磨表面、研磨速度の各パラメータ依存性を確認した。電圧依存性では、両振幅電圧が大きいほど研磨速度が大きくなるが、両振幅 12V 以上で一定となった。研磨表面は両振幅電圧が大きい方がやや平坦になっていたが、いずれもお椀状のくぼみがあり、表面の光沢は見られなかった。周波数依存性では、1000～1500Hz 付近に研磨速度のピークとなっており、周波数がこれよりも大きい、もしくは小さい場合は表面が荒れる傾向が見られた。硫酸濃度依存性では 30～40wt%が研磨速度のピークとなっており、濃度がこれより大きい、もしくは小さい場合は表面が荒れる傾向が見られた。今回の実験では、研磨後の表面状態が比較的良好な場合においてもお椀状のくぼみが見られ、従来のフッ酸を用いた EP と同程度の研磨表面、光沢は得られなかった。

今後はさらなるパラメータの最適化による表面状態の改善、大面積でのフッ酸フリー EP の実現(単セル空洞→9セル空洞の EP)を目指す。

参考文献

- [1] K. Nii *et al.*, “Search of Niobium Electropolishing Method without Hydrofluoric Acid” Proceedings of the 14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Sapporo, Japan, Aug. 1-3, 2017, pp. 404-407.
- [2] K. Nii *et al.*, “Search of Niobium Electropolishing Method without Hydrofluoric Acid (2)” Proceedings of the 17th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Online, Sep. 2-4, 2020, pp. 528-531.
- [3] 三浦佑太他, “硫酸溶液中におけるニオブの電解研磨に対するパルス電位モードの影響”, 材料と環境, vol.70, No.5, pp.145-149 (2021).
- [4] 八代仁, “超伝導加速空洞材料としてのニオブの電解研磨”, 表面技術, vol.73, No.11, pp.553-555 (2022).