

フッ酸を用いないニオブ電解研磨法の探索 (3) 正弦波電圧を用いた電解研磨

SEARCH OF NIOBIUM ELECTRO-POLISHING METHOD WITHOUT HYDROFLUORIC ACID (3) ELECTRO-POLISHING WITH SINUSOIDAL WAVE VOLTAGE

仁井 啓介^{#, A)}, 文珠四郎 秀昭^{B)}, 八代 仁^{C)}

Keisuke Nii^{#, A)}, Hideaki Monjushiro^{B)}, Hitoshi Yashiro^{C)}

^{A)} Marui Galvanizing Co., Ltd.

^{B)} High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

^{C)} Iwate University

Abstract

Marui Galvanizing Co. Ltd., KEK, and Iwate University are conducting research and development of highly safe niobium electropolishing (EP) solutions and EP methods that replace conventional concentrated sulfuric acid and hydrofluoric acid. We have reported the results of direct current EP using methanesulfonic acid, glycolic acid and ammonium fluoride and EP using pulse inversion voltage. This time, Niobium EP was performed using sine wave voltage as the EP voltage. EP was performed by changing parameters such as counter electrode, sinusoidal waveform, and electrolytic solution, and the polishing rate and polished surface were confirmed. Then it was found that the same polishing rate and polished surface as when using pulse inversion voltage can be obtained.

1. はじめに

超伝導加速器に用いられるニオブ製加速空洞は性能向上のため内面に電解研磨 (EP) 処理が施される。現在は電解液に濃硫酸 (98%) とフッ酸 (45~55%) の混合液 (体積比 9:1) が使われており、ニオブ製加速空洞の製造に利用されている。しかしながらこれらの薬品は毒物、劇物に指定されており人体に対して有害であること、腐食性が高いため EP 装置にテフロン等の高価な材料を使用する必要があること、使用や廃棄のための安全対策コストが高くなること、などが問題となっている。安全性の向上や製造のコストダウンのためこれらの薬品を使用しないニオブ EP 法の確立が望まれている。

マルイ鍍金では KEK、岩手大学と共同でフッ酸を使用しないニオブ EP 法の開発を行ってきた。これまでにメタンスルホン酸やグリコール酸とフッ化アンモニウムを用いた直流 EP や希硫酸とパルス反転 (矩形波) 電圧を用いた EP (パルス EP) の研磨検証実験結果を報告してきた [1-4]。今回、新たな手法として希硫酸と正弦波電圧を用いたフッ酸フリーのニオブ EP を実施し、研磨速度や研磨表面の評価を行った。

2. 実験条件、セットアップ

本実験のセットアップの模式図、セットアップ写真、波形発生器写真を Fig. 1 に示す。波形発生器はエヌエフ回路設計ブロック製 BP4610 を用いた。正弦波電圧での EP 実験を実施するにあたり、電圧: ± 5 V (両振幅 10 V)、周波数: 1000 Hz、電解液: 硫酸 30wt%、電極間距離:

2 cm、EP 時間: 30 min、EP 温度: 室温、対向電極: Ti、研磨エリア: $\Phi 12$ mm (1.13 cm²) を基本の条件として、各パラメータを変化させたときに研磨表面、研磨速度がどのように変化するかを確認した。

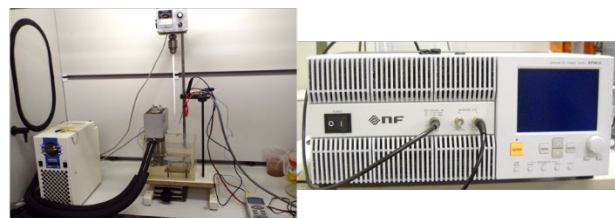
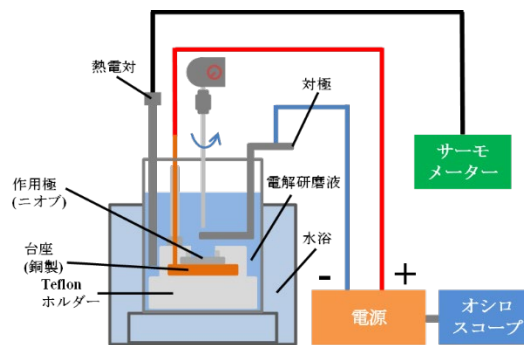


Figure 1: A schematic and photos of HF-free EP setup.

3. 研磨状態の各パラメータ依存性

3.1 パルス反転電圧と正弦波電圧の比較

2章で示した正弦波電圧での基本条件にて行った EP の電流電圧波形、研磨後表面、研磨速度とこれらをパルス反転 (矩形波) 電圧と比較したものを Fig. 2 に示す。基

[#] keisuke_nii@e-marui.jp

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。

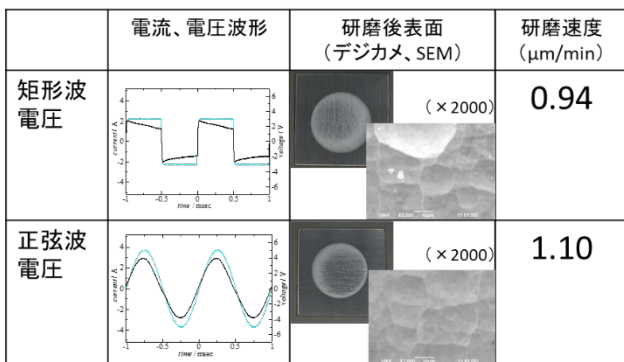


Figure 2: Waveforms of current and voltage, polished surfaces and polishing rate of pulse and sinusoidal voltage EP.

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。

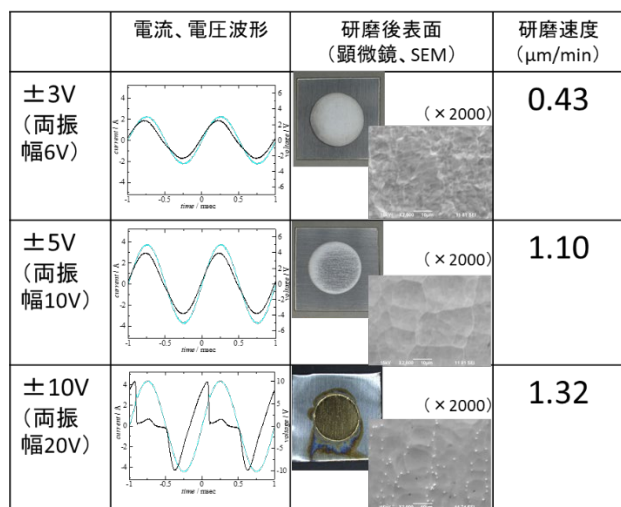


Figure 3: Amplitude dependence of current waveform, polished surface and polishing rate.

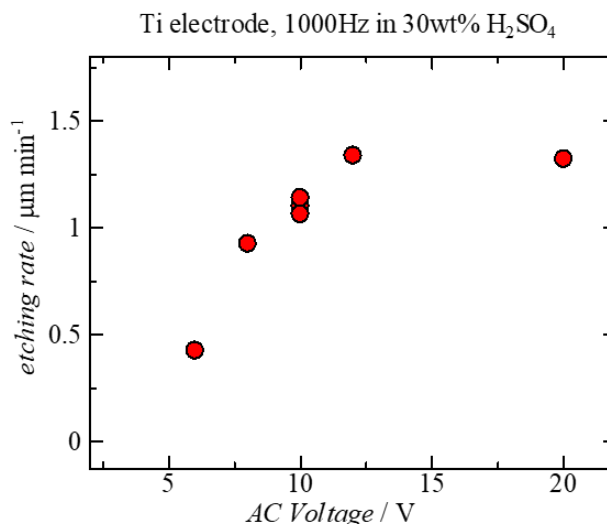


Figure 4: A graph of voltage (amplitude) vs polishing rate.

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。

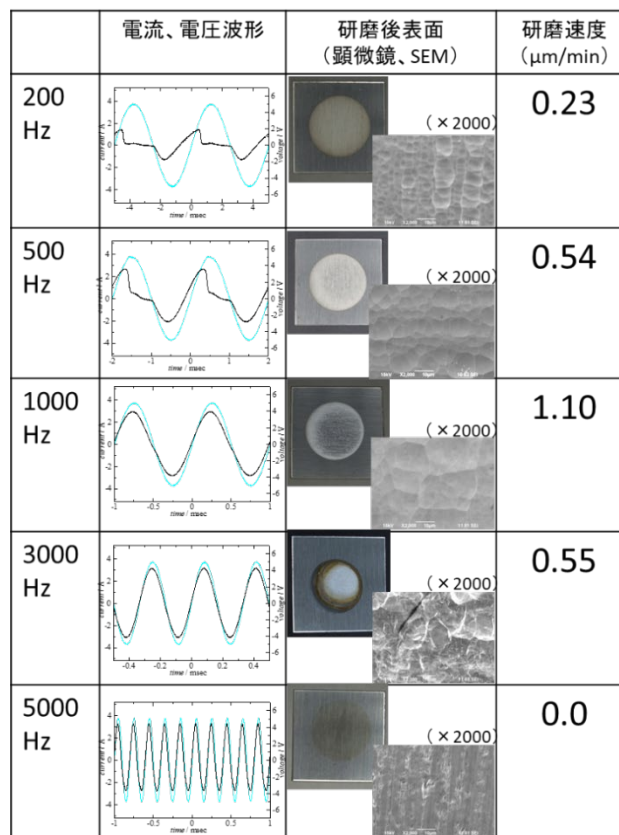


Figure 5: Frequency dependence of current waveform, polished surface and polishing rate.

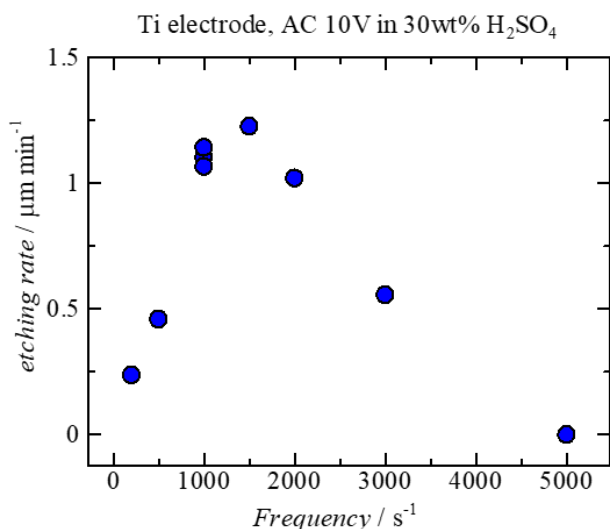


Figure 6: A graph of frequency vs polishing rate.

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.

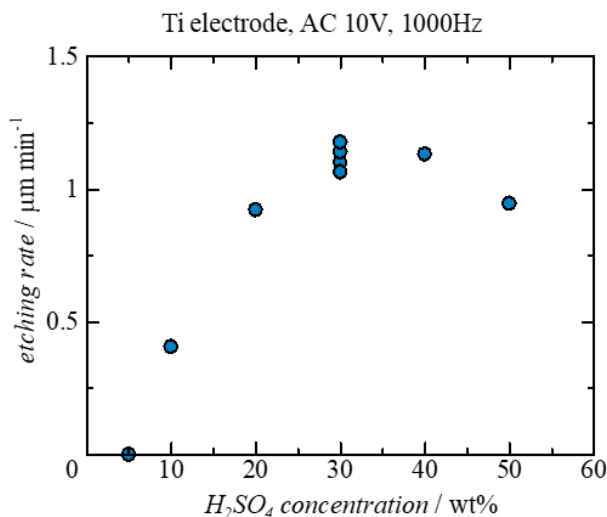


Figure 8: A graph of sulfuric acid concentration vs polishing rate.

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).