

有機溶媒を電解液とする Nb 材の電解研磨法の開発

DEVELOPMENT OF Nb ELECTROPOLISHING USING ORGANIC SOLVENT ELECTROLYTE SOLUTION

後藤剛喜[#]

Takeyoshi Goto[#]

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

Abstract

In the manufacturing process of Nb cavities used in superconducting accelerators, electropolishing (EP) method, in which the cavity surface is polished by electrochemical reaction, is an essential process to achieve high acceleration performance. For Nb EP process, a mixture of hydrofluoric acid and sulfuric acid is used as the electrolyte solution. However, this process presents two major problems: (1) the electrolyte is very toxic, making handling extremely difficult and (2) during the EP reaction, water molecules in the electrolyte become incorporated into the Nb surface, which degrades the acceleration performance of cavities. In order to solve these problems, this paper reports on the progress of developing an EP method for Nb using an organic solvent and halide salt electrolyte that contains minimal water molecules.

1. 緒言

国際リニアコライダー(ILC)計画、X線自由電子レーザーなどの超伝導加速器の建設には、高効率で電子を加速させるためのNb製空洞が数百、数千本もの規模で必要になる。Nb空洞が高い加速性能を発揮するためには、電解研磨(EP)による空洞内面の平滑処理が必要となる[1]。これは、空洞が高純度のNb板からプレスで整形された部品を電子ビーム溶接によって組み立てられるため、その内面には傷、溶接痕、異物の吸着などによる無数の表面構造ができています。そうした構造は、加速のためのマイクロ波照射によってfield emission源となり、加速性能が大きく制限される。そのため製造後の空洞は、その表面の~100 μm程度をEP処理で削ることが一般的である[2]。

Nb材のEP法には一般的にフッ酸-硫酸の混合(1/9、体積比)が電解液として用いられている[3]。これはアノード材であるNb上に陽極酸化で形成させた酸化膜をフッ酸で溶解させることでNb表面を削っていく。様々な条件を整えることでNb表面は研磨されて鏡面になる。しかしその作業工程は、毒物であるフッ酸がガスとしても液体としても非常に危険であるため、化学安全と漏洩防止対策など非常に困難になる。また電解液に多量の水を含むためにEP反応中に水分子が酸化膜が剥がれたNb表面に吸着し、その水素原子がNb表面内に取り込まれるという問題もある。この水素原子は極低温でNbヒドリドを形成し、空洞の加速性能を大きく制限する。こうした問題を解決するため、電解液にフッ酸を用いず、また水分子をほとんど含まない有機液体を電解液とするNb材のEP法がいくつか提案されている。例えば-70 ~ -30 °C条件でメタノール-硫酸混合液を用いる手法[4]、70 °C条件で塩化コリンと尿素の共晶溶媒にフッ化アンモニウムを溶解したものを電解液として用いる手法[5]などである。しかしどちらの手法も温度条件が室温とかけ離れており、サ

イズの大きいNb空洞へは適していない。

そこで発表者はより一般的な有機溶媒にハロゲン塩を溶解させた電解液による室温近辺でのNb材のEP法の開発を進めている。候補となる有機溶媒は1)毒性がない(化学安全)、2)引火点が高い(100°C以上、火災防止)、3)水溶性(処理後の空洞の洗浄が容易)、4)粘度が低い、5)高い比誘電率(様々な塩を溶かす)、6)購入コストが安い、の全ての条件を満たす必要がある。具体的にはethylene glycol (EG)、formamide (FA)、dimethylformamide、dimethylsulfoxideなどがあてはまる。塩は酸化ニオブとの反応性からハロゲン塩が必要であり、NH₄F、KF、NH₄Cl、NaClなどが候補となる。昨年の年会では、EGとFAの混合溶媒に1 MのNH₄Fを溶かした電解液(~15°C)でNb基板の片面(処理面積: 1 cm²)が完全鏡面になった結果について報告した(図1)[6]。本発表ではその後の進捗として、試料サイズを大きくしたNb板

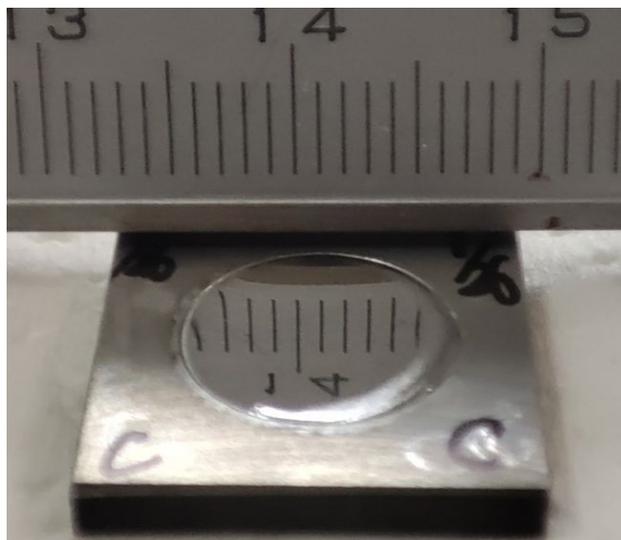


Figure 1: Nb substrate EP treated with 1 M NH₄F, ethylene glycol and formamide (1:1, v/v).

[#] gotota@post.kek.jp

(反応面積; $\sim 14 \text{ cm}^2$)で、片面ではなく両面がムラ無く研磨される条件を検討した内容について報告する。

2. 実験

電解液にする有機溶媒は ethylene glycol (EG)、formamide (FA)、dimethylformamide (DMF)、dimethylsulfoxide (DMSO)とその混合液を用いた。塩には濃度 0.5~2 M の条件で NH_4F 、KF、NaCl を検討した。また少量の添加剤として 0.1~1vol%程度の水、アルコール(methanol (MeOH)、ethanol (EtOH)、Propanol)を用いた。電解液の体積は 150~170 mL とした。電解液はマグネティックスターラーで攪拌し、最適な攪拌速度を検討した。液温は水浴で制御し、10~20 °C の範囲で最適な温度条件を検討した。EP 処理をする Nb 基板には空洞製造に用いられる高純度 Nb 板(20×70 mm²、東京電解、結晶粒サイズ: $\sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、RRR = ~ 200)を用いた。カソードには Nb 板と同じサイズの Al 板を用い、電極間の距離は 30 mm とした。カソードの表面積をあえてアノード材と同じにしたのは、この条件で Nb 基板の表だけでなく裏もムラ無く研磨できる処理条件を検討することで、将来的には電極間の距離が部位によって異なる Nb 空洞の処理にもそのまま適用できるようにするためである。通電中にカソードから気泡が観察されたので、気泡がアノード材に吸着することを防ぐために、テフロンメッシュカバーをカソードに被せた。直流電源による電圧印加法として一定電圧を印加する静的分極と電圧を緩やかに降下させる動的分極を検討した。

3. 結果と考察

ここでは様々に条件を変えて EP 処理した基板表面のうち、鍵となったいくつかの結果について紹介する。図 2 に EG と FA の 1:1 の混合溶媒に 0.85 M の NH_4F 溶かし、添加剤として EtOH(2%)と水(0.8%)を加えた電解液(15°C)で EP 処理した Nb 基板の写真を示す。電解条件

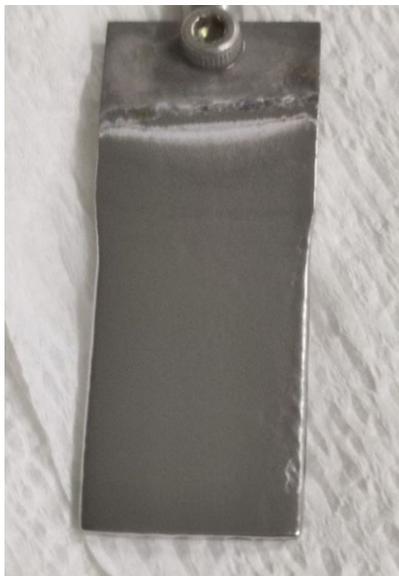


Figure 2: Nb substrate treated with EP in an electrolyte (15°C) containing 0.85 M NH_4F dissolved in a 1:1 mixture of EG and FA with EtOH (2%) and water.

は最初の 15 min を 40 V で印加した後に 20 s ごとに 0.1 V の速度で 40 V から 37 V まで電圧を下げる動的分極を 2 回行った(総印可時間: $\sim 56 \text{ min}$)。電流密度は $\sim 40 \text{ mA/cm}^2$ であった。処理した表面は両面ともに目視できるムラも無くスムーズだった。ただし鏡面像は図 1 の結果より劣り、やや薄く白っぽく光沢は低い状態であった。ただし添加剤として水と EtOH を加えたことで、図 1 条件の電解液よりの寿命は飛躍的に伸び、処理面積 $\sim 14 \text{ cm}^2$ を 8 時間程度処理しても基板表面の仕上がりに違いは見られなかった。(図 1 の条件では処理面積 1 cm^2 で 3 時間程度が限界)

図 3 に EG と FA の 1:2 の混合溶媒に 1.2 M の KF 溶かし、添加剤として MeOH(0.3%)を加えた電解液($\sim 15^\circ\text{C}$)で EP 処理した Nb 基板の写真を示す。電解条件は図 2 と同じ動的分極で、電流密度も同程度であった。混合溶媒の FA の割合を図 2 のものより高くした結果、処理した表面の光沢は非常に高く、裏面も同様であった。しかし、基板全体に横筋のような横筋構造が多く見られ、鏡面性は局所的には高いものの全体としてはこの横筋構造により歪んだ鏡像となった。この横筋構造は電解液の攪拌による渦流れによる可能性もあるが、電解反応中に Nb 表面に生成される拡散層のゲル膜の厚みが数 mm 程度と観察されたことから、そのゲル膜が処理中に重力の影響で部分的に垂れたことで拡散層の厚みは不均一になり、その結果として研磨が早い箇所と遅い箇所ができたためではないか考えられる。またこの電荷液の寿命も図 2 のものと同様、8 時間程度は繰り返し使用できることが確認された。

図 4 に EG と FA の 1:2 の混合溶媒に 1.3 M の KF 溶かし、添加剤として MeOH(0.6%)と水(0.2%)を加えた電解液($\sim 15^\circ\text{C}$)で EP 処理した Nb 基板の写真を示す。電解条件は図 2 と同じ動的分極で、電流密度も同程度であった。図 3 との条件の大きな違いは、ゲル膜の性質を変えるためにごく少量の水を電解液に添加しているこ

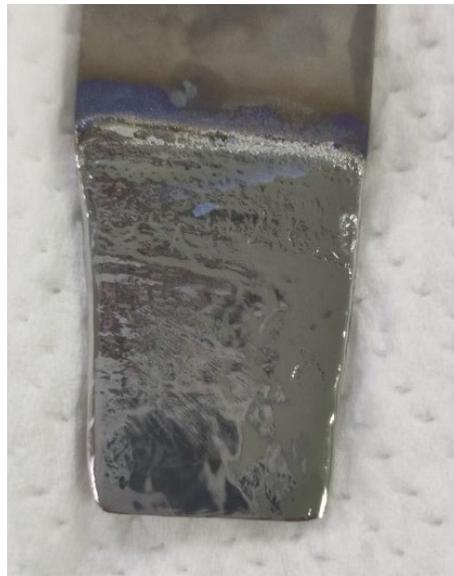


Figure 3: Nb substrate treated with EP in an electrolyte ($\sim 15^\circ\text{C}$) containing 1.2 M KF dissolved in a 1:2 mixture of EG and FA and MeOH (0.3%).

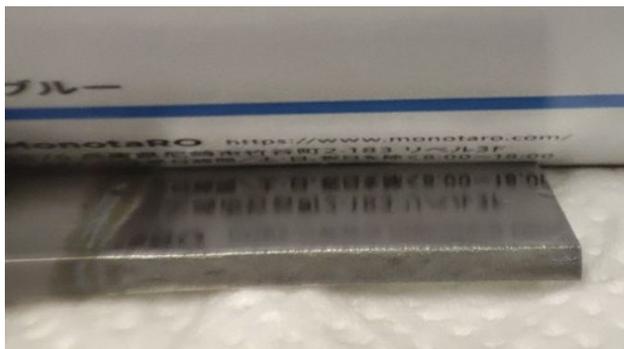


Figure 4: Nb substrate treated with EP in an electrolyte ($\sim 15^\circ\text{C}$) containing 1.3 M KF dissolved in a 1:2 mixture of EG and FA, with MeOH (0.6%) and water (0.2%).

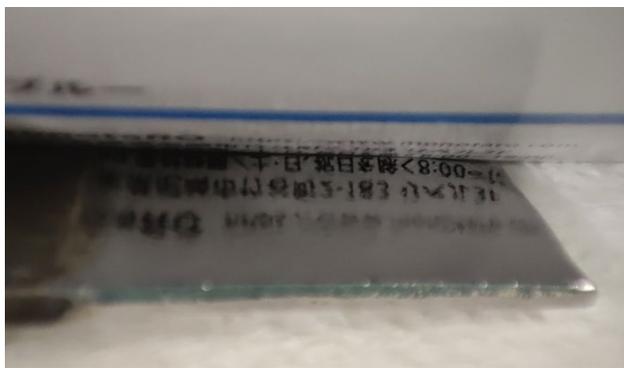


Figure 5: Nb substrate treated with EP in an electrolyte ($\sim 15^\circ\text{C}$) consisting of 1.5 M KF dissolved in a 1:3.3 mixture of EG and FA with MeOH (0.6%) water at 28 V.

とである。その結果、処理された表面には両面共に図 3 のような横筋構造などが無くスムーズであったことから、電解反応中のゲル膜の厚みはほとんど均一であったと考えられる。また鏡面性、光沢性も良いことから表面粗さも図 2 よりかなり改善されている。またこの電荷液の寿命も図 2 のものと同様、8 時間程度は繰り返し使用できることが確認された。

図 4 の結果である程度大きな Nb 基板の両面が、表面構造もなく鏡面研磨される条件が決定できた。しかし、1.3GHz の 9 セル空胴(処理面積: 9000 cm^2)の EP 処理を想定すると、この電解条件、40 V 近辺で電解液の温度を 15°C 程度に維持するには冷却系が大がかりになると予想された。そこで電解反応の発熱を小さくするため、40 V よりもっと低い電圧で表面が鏡面になる条件を検討した。図 5 に EG と FA の 1:3.3 の混合溶媒に 1.5 M の

KF 溶かし、添加剤として MeOH(0.6%)水(0.25%)を加えた電解液($\sim 15^\circ\text{C}$)で EP 処理した Nb 基板の写真を示す。電解条件は 28 V で 45 min で、電流密度は $\sim 40\text{ mA/cm}^2$ であった。図 4 の条件との大きな違いは電圧を下げても電流値が高くなるように塩濃度を高くしたこと、表面から生成物の解離性を向上させるために FA の比率を高くしたことである。その結果、動的分極ではなく一定電圧で、しかも 20~30 V の範囲で十分に鏡面処理が可能であることが分かった。また電圧を下げたことで発熱も大きく下がり、冷却が非常に容易になった。またこの電荷液の寿命も図 2 のものと同様、8 時間程度は繰り返し使用できることが確認された。

4. 結論

本発表では Nb 空胴の EP 処理法として、従来のフッ酸-硫酸の電解液に代わるものとして、エチレングリコールやホルムアミドなどにフッ化物塩を溶かした有機液体による EP 法を検討した。その結果、処理面積 14 cm^2 程度の大きさの Nb 基板で表裏ともに均一に鏡面になる条件を決定した。また将来的に処理面積の広い Nb 空胴への適用を想定し、発熱を抑えるためにより低い電圧で鏡面になる条件を決定した。この結果を踏まえ、今後はより大きな Nb 材($\sim 0.5\text{ m}$)でさらなる条件の最適化を行う。部材が大きくなるほど全体がムラ無く均一に研磨されるためには、添加剤によるゲル膜の状態の最適化が鍵になると予想される。その後、1 セル Nb 空胴の処理に本法を適用する。

参考文献

- [1] K. Saito *et al.*, “R and D of superconducting cavities at KEK”, Proc. 4th Work. RF Supercond., Tsukuba, Japan, 1989, vol. 2, pp. 635-694.
- [2] K. Saito *et al.*, “Superiority of Electropolishing over Chemical Polishing on High Gradients”, Particle Accelerators, 1998, vol. 60, pp. 193-217.
- [3] H. Tian *et al.*, “The Mechanism of Electropolishing of Niobium in Hydrofluoric-Sulfuric Acid Electrolyte”, J. Electrochem. Soc., 2008, vol. 155, pp. D563.
- [4] P. Barnes *et al.*, “Electropolishing valve metals with a sulfuric acid-methanol electrolyte at low temperature”, Surf. Coatings Tech., 2017, vol. 347, pp. 150-156.
- [5] Q. Chu *et al.*, “Electropolishing Behavior of Niobium in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents”, Appl. Surf. Sci., 2021, vol. 550, pp. 149322.
- [6] T. Goto, “Development of Nb electropolishing using ethylene glycol electrolyte solution”, Proc. PASJ2024, Yamagata, Aug. 2024, pp. 125-127.