

水素脱ガスアニール不要なニオブ超伝導空洞の表面処理法

樋口 玉緒^{1, B)}、斎藤 健治^{A)}

A) 高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設
〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

B) 株式会社野村鍍金
〒555-0033 大阪府大阪市西淀川区姫島5丁目12-20

概要

KEKで行った水素脱ガス不要なニオブ超伝導空洞の新しい表面処理法について報告する。KEKでは高信頼度で高性能を保証するニオブ超伝導空洞の表面処理法として機械研磨と電解研磨の組合せ処理をTRISTANの時から採用している。しかし、従来の表面処理法では表面処理中にニオブ空洞が水素を吸蔵し性能劣化を来すため、水素脱ガスアニールが必須であった。このアニールは処理工程の煩雑化と高コストを招いている。

アニール不要な、即ち水素吸蔵を起こさない表面処理法の開発を目標とし、水素吸蔵がどの過程で起こるか調査した。遠心バレル研磨時に空洞内に研磨メディアと一緒に入れる水から水素が吸蔵されることを突止めた。水の代わりに水素を構成成分に含まない液体を使用し、水素吸蔵の回避に成功した。

更にこの水素吸蔵を起こさない遠心バレル研磨と、定常酸化作用を付与した新開発の電解研磨を組合せることで、アニール不要な表面処理法の開発に成功した。

1. はじめに

図1に示すように、ニオブ空洞が表面処理中に水素を吸蔵し、空洞冷却時に100K付近に長時間晒さ

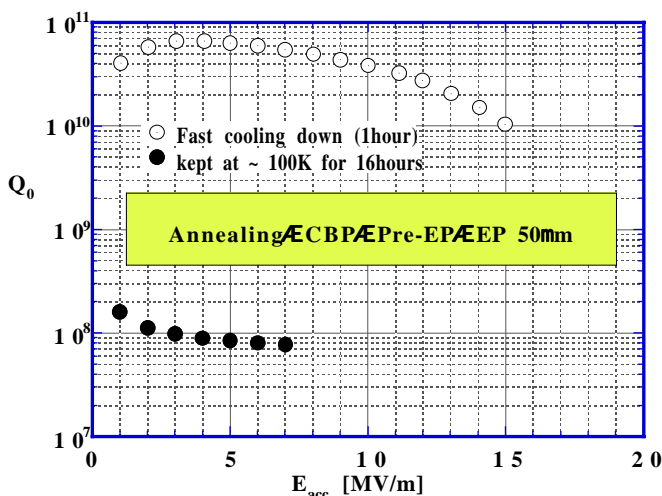


図1：遠心バレル研磨と電解研磨を施しアニールを省いた空洞での水素病

れるとQ値が著しく劣化する（水素病）。電解研磨の後で水素脱ガスアニールを施せば水素病が克服できたため、電解研磨で吸蔵される水素がその原因であると考えられてきた¹⁾。しかし、その後の我々の研究により、アニールを行わずに電解研磨のみ200 μ mまで施した空洞で水素病が起きない例が観察され²⁾、電解研磨工程が必ずしも水素病の原因とは限らないことが分かった。

遠心バレル研磨³⁾は、TRISTAN時のハーフセルのバフ研磨と空洞の電子ビーム溶接（EBW）後に、EBWシーム部を研磨するグランド研磨の代用として、我々が開発した非常に高速度の簡便な機械研磨法である。この方法では、研磨石（メディアとも言う）とコンパウンド（濃厚石鹼液状の物、石鹼粉末状の物の二種ある。ここでは、粉のことを指す。）を水で薄めた液（コンパウンド研磨液）を空洞内に入れ、それを回転テーブルに取り付け、テーブルの回転と同時に空洞をそれと逆回転させて、空洞内面を機械研磨する。この遠心バレル研磨と電解研磨で空洞を研磨した後、水素脱ガスアニールを省いた場合には著しい水素病が観察された（図1）。これまでの実験結果からこの場合、水素病の原因は電解研磨ではなく遠心バレル研磨にあると考えられた。

2. 遠心バレル研磨での水素吸蔵

遠心バレル研磨での水素吸蔵を調べるため、ニオブサンプル（東京電解製RRR=200、2.5mm厚のニオブ板より切出した。1mm \times 2.5mm \times 147mm³）の熔融ガス分析（LECO分析法とも呼ばれる）を行った。サンプル製作時に侵入する水素の影響を排除するために、サンプルには表面処理前に予め750 $^{\circ}$ C3時間の水素脱ガスアニールを行った。脱ガス後の水素濃度は1ppmであった。このサンプルを空洞に入れ、遠心バレル研磨を4時間行った後、サンプルの水素ガス分析を行った。結果は表1に示すように78ppmであり、遠心バレル研磨により著しい水素吸蔵が起ることを確認した。

この水素がどこから来たかを知るために、研磨メディアのみで遠心バレル研磨した。水素濃度は表2に示すように、11ppmに減少した。また研磨液として水（コンパウンドを使用しない）に代えた場合、従来のコンパウンド研磨液を使用した場合と同様、著しい水素吸蔵を観測した。従って、遠心バレル研磨ではコンパウンドを薄めるために用いた水から水

¹⁾ E-mail: eaa28410@pop09.odn.ne.jp (tamawo@post.kek.jp)

素が吸蔵されることが分かった。

次に研磨液をコンパウンド液以外の液体に替えて実験を行った。表2に示すように、無水プロパノールに代えた場合には水素濃度は49ppmで、やや減少した。この吸蔵水素はプロパノールの分子を構成する水素原子から来たと考えられる。そこで構成分子に水素を含まない市販の液体FC-77（フロリナート）に代えたところ、水素濃度は4.6ppmに激減した。これらの結果から水素フリー遠心バレル研磨には、構成分子に水素を含まない液体を選定すべきことが分かった。この時、コンパウンドは使用しない。

表1：遠心バレル研磨での水素吸蔵の起源の調査

遠心バレル研磨で使用した液体	サンプル水素濃度 [ppm]	備考
水+コンパウンド	78±3	標準研磨条件
無し(乾式研磨)	11±1	研磨メディアのみ
水	79±5	コンパウンド無し

表2：研磨液を変えた場合の比較

遠心バレル研磨で使用した液体	サンプル水素濃度 [ppm]	備考
水	79±5	
無水プロパノール	49±2	水分50ppm以下
FC-77	4.6±0.8	水素を含まない

3. アニールフリー表面処理法

3.1 水素フリー遠心バレル研磨+電解研磨

水素フリー遠心バレル研磨法を発明できたので、それと電解研磨の組合せ処理をした後、空洞性能測定を行った。この表面処理では、使用する空洞にすでに水素が吸蔵されているかも知れないので、その問題を排除するために予め750度3時間の真空脱ガス処理を施した。その後、水素フリー遠心バレルで平均30mm機械研磨した後、電解研磨50mmを施した。空洞測定結果を図2に示す。予想に反して著しい水素病が観察された。

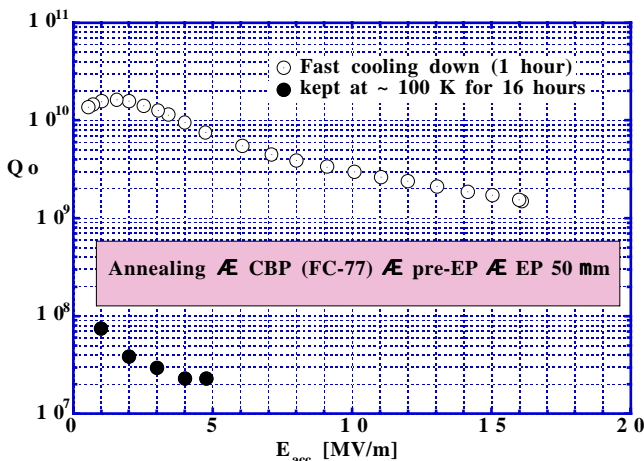


図2：水素フリー遠心バレル研磨+電解研磨

3.2 水素フリー遠心バレル研磨+化学研磨

前節の電解研磨を化学研磨（50mm）に代えて実験を行った。結果を図3に示す。水素フリー遠心バレル研磨と化学研磨の組合せでは、アニールを省いても水素病は発現しなかった。これらの結果の相違を究明するために、水素フリー遠心バレル研磨を施したニオブサンプルに電解研磨または化学研磨を施し、水素ガス分析を行った。結果を図4に示す。電解研磨の場合には著しい水素吸蔵が、化学研磨の場合には水素吸蔵が起こらないことが確認され、空洞での実験結果をよく説明した。電解研磨中の水素吸蔵の問題は、機械研磨によって発生する研磨キズの存在と電解研磨メカニズムとが関連していることが想像される。

電解研磨では電圧を加えて電気化学的にニオブ表面に酸化膜を形成させ、それを電解研磨液に含まれるフッ化水素酸で溶解する。ニオブは陽極であり、電圧がかかっている時はポテンシャルバリアーのために研磨液中の水素陽イオンがニオブバルク内に侵

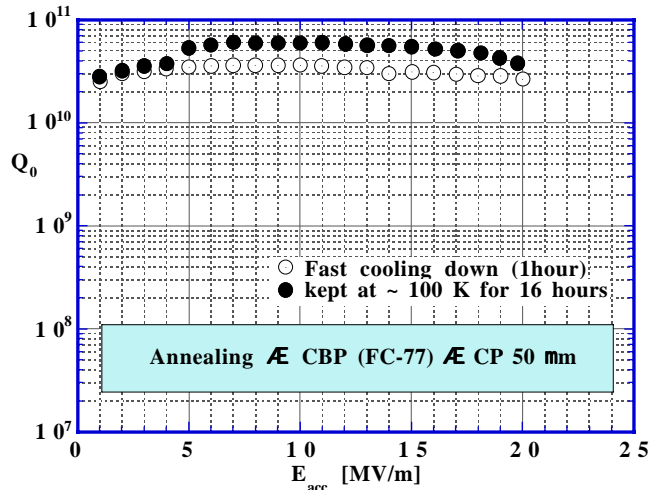


図3：水素フリー遠心バレル研磨+化学研磨

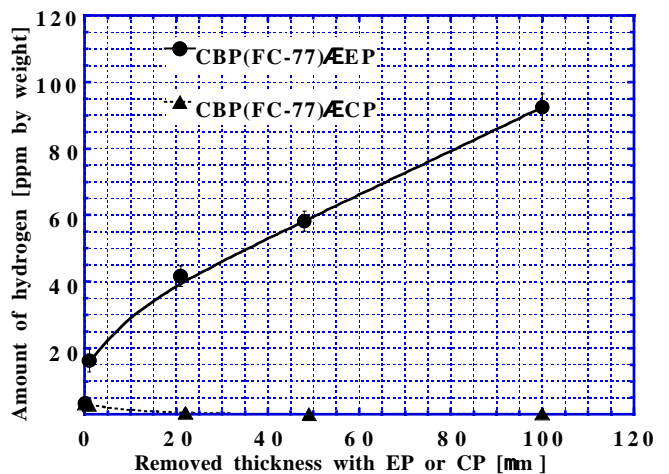


図4：サンプルでの水素吸蔵調査

入できないが、電圧がかからない場合には、水素イオンがニオブ中に侵入する。現行電解研磨法は、連続的に電圧が印加される横回転式連続電解研磨であるが、初期工程の研磨液注入時に電圧がかからない状態がある。遠心バレル研磨により多くの表面キズを持つニオブ表面は、ポテンシャルバリアーの存在しないそのような状態では容易に水素を吸蔵すると考えられる。

一方、化学研磨では研磨液中の硝酸により定常酸化作用の下でエッチングが進行する。つまり、ニオブ表面での酸化膜の形成と化学研磨液中に含まれるフッ化水素酸によるその酸化膜の溶解がバランスしながら研磨が進行する。表面キズが酸化され、その酸化膜がバリアーとなって水素がニオブバルク内に侵入できないと考えられる。

電解研磨でも定常的酸化作用を付加することができれば、電圧のかげられない工程での水素吸蔵を防ぐことが可能であろう。そこで次節に述べるように電解研磨に定常的酸化作用を与える試みを行った。

3.3 定常酸化作用の電解研磨への付与

電解研磨液に酸化剤の硝酸を加え、定常的酸化作用を付与することを試みた。ここで硝酸を多く入れ過ぎると化学研磨が優先し、電解研磨面が得られない。サンプル試験の結果、電解研磨液の硝酸濃度を1500ppmとすることが適当と分かった。水素フリー遠心バレル研磨の後、この硝酸添加した電解研磨液で通常の電解研磨を行い（但し少量電解研磨2mm）、遠心バレル研磨で形成される表面キズを除去し、その後で通常の電解研磨仕上げ50mmを行い、空洞性能を測定した。結果を図5に示す。100Kに16時間曝した後も水素病が発現せず、30MV/mの高電界が達成された。

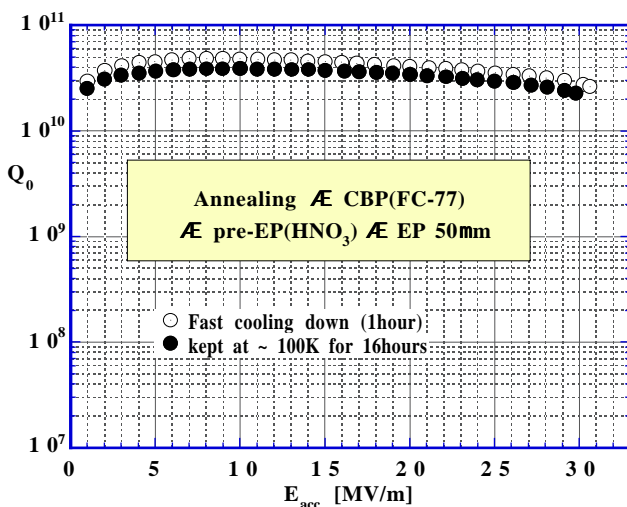


図5：水素フリー遠心バレル
+硝酸添加電解研磨+電解研磨での空洞性能

4. まとめ

構成分子に水素を含まない液体を使用して遠心バ

レル研磨を実施することで水素フリー遠心バレル研磨法を発明した。

アニール不要なニオブ超伝導空洞の表面処理法の一つとして、この水素フリー遠心バレル研磨と化学研磨を組合せる方法を発見した。

さらに、電解研磨液に硝酸を少量添加し定常酸化作用を付与することにより、水素フリー遠心バレル研磨と電解研磨の組合せ処理でもアニールを必要としない水素病フリーな表面処理を実現した。

本技術開発は、TESLAのような超伝導空洞の大規模応用（1300MHzの9-セル空洞を2万台以上製作）では、空洞表面処理設備のキャピタルコスト、空洞個々の表面処理費の大幅なコスト削減を導く。我々の試算では、表面処理コストだけでも現状の2.3分の1になると期待される。

5. 今後の課題

40MV/mの高電界を達成することが今後の課題である。研磨面をより滑らかに仕上げ面粗度を2 μ m(Rz)以下にすることで高電界が得られる可能性がある^[4]。

謝辞

本研究は総合研究大学院大学の博士研究としてKEKで行われました。空洞の低温測定にあたり、新富孝和教授、菅原繁勝先生はじめKEK低温センターの皆様液体ヘリウムのご供給頂き、大変お世話になりました。サンプルの加工や空洞のアニールでKEK工作センターの小林芳治先生、井上均先生にお世話になりました。FC-77についての情報を達本衡輝先生（現在、日本原子力研究所）に頂きました。空洞の電解研磨では、（株）野村鍍金・鹿沼工場の皆様にお世話になりました。また、大学院在学中のサポートに関し、野村鍍金社長・野村修平氏、池田篤美・技術部長に深く感謝致します。

参考文献

- [1] 斎藤健治, Peter KNEISEL. “高純度ニオブ空洞の水素吸収によるQ値の劣化問題”, Proceedings of the 18th Linear Accelerator Meeting in Japan.
- [2] 斎藤健治他. “Discovery of the Needless of Outgass Annealing after Horizontally Continuously Rotated Electropolishing with Niobium Superconducting Cavities”, Proceedings of the 2nd Superconducting Linear Accelerator Meeting in Japan.
- [3] 樋口玉緒他. “遠心バレル研磨のLバンド超伝導ニオブ空洞への適用”, Proceedings of the 26th Linear Accelerator Meeting in Japan.
- [4] 斎藤健治. “Development of Electropolishing Technology for Superconducting Cavities”, Proceedings of Particle Accelerator Conference, to be published (2003).