

エタノール-硫酸を用いた Nb 材のフッ酸無し電解研磨法の開発

DEVELOPMENT OF HF-FREE ELECTROPOLISHING OF Nb MATERIALS USING ETHANOL-SULFURIC ACID SOLUTION

後藤剛喜[#], 武智英明, 石田正紀, 文珠四郎秀昭

Takeyoshi Goto[#], Hideaki Takechi, Masaki Ishida, Hideaki Monjushiro

High Energy Accelerator Organization (KEK)

Abstract

In this study, we investigated the use of alcohol-sulfuric acid as an alternative to hydrofluoric acid-sulfuric acid solution, which is commonly used as an electrolyte for the EP treatment of Nb substrates. We found that ethanol/sulfuric acid (7.5/1, v/v) can produce a mirror surface on the Nb surface even at room temperature. The measured polarization curve indicates that the thickness and state of the oxide layer on the Nb surface strongly affects the EP reaction. In the future, we will clarify the reaction mechanism by conducting chemical analysis of the electrolyte before and after EP treatment, analysis of the electrical properties of the diffusion layer on the Nb surface using a rotating disk electrode method, and analysis of the diffusion layer using microscopic Raman spectroscopy.

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線形加速器の建設には、高効率で電子を加速させるためのNb製の空洞が数百、数千本もの規模で必要になる。Nb空洞が高い超伝導高周波(SRF)共振性能を有するためには、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、空洞が多結晶のNb板から力学的に整形され、電子ビーム溶接で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あり、そうした構造はfield emission源となってしまう。ミリメートルサイズの比較的大きな表面構造を取り除くために機械研磨がなされるが、研磨後のNb表面には無数の削りカスや研磨剤が残留し、それらは洗浄で除去しきることが難しい。また機械研磨後の表面の結晶構造には力学的に歪みや破壊が起こるため、その後に熱アニール処理を行っても構造が緩和しきらずに十分なSRF性能が出ない可能性も指摘されている。そのため、組み上り、機械研磨がなされたNb空洞は、その表面を $\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度は削らないと高いSRF性能は期待できない[2]。機械研磨後に必要となる非接触な研磨法としてかつてはフッ酸、硝酸、リン酸の混酸を用いた緩衝化学研磨(BCP)が用いられていた。しかしNbの結晶面によって研磨液による溶解速度が微妙に異なるため、BCP処理後の表面には結晶粒界面が浮き出てしまい[3]、十分なSRF性能が得られない。そのため現在では、空洞表面の最終研磨には結晶面が浮き出てきにくいEP処理を行うことが一般的であり、ILC計画の空洞製造プロトコールにもEP処理が含まれると思われる[4]。

Nb材の電解研磨法には一般的にフッ酸/硫酸の混酸(1/9、体積比)が電解液として用いられている[5]。これはNbをアノード材とし、陽極酸化で形成させたNb上の酸化膜をフッ化水素酸で溶解させる。この手法でNb表面

は容易に鏡面になるが、フッ化水素酸はガスとしても液体としても取扱が非常に危険で、また漏洩時の環境負荷も高いため、化学安全と漏洩防止対策に非常にコストがかかる。電解液にフッ化水素酸を用いない手法としては有機溶媒と高酸化剤である過塩素酸と有機溶媒の混合や、 $-70\sim -30\ ^\circ\text{C}$ 条件でメタノール-硫酸混合液[6]などが報告されているが、Nb空洞の処理にはいずれも適していない。また直流ではなくミリ秒のパルス電流を用いるバイポーラーEP法を用いると希硫酸水溶液で研磨が可能と報告[7,8]されているが、エネルギー効率が直流法よりも非常に低いため、9セル空洞の内面積($\sim 9000\ \text{cm}^2$)のような大きなワーク材には適していない。そこで我々はフッ化水素酸を用いないNb材のEP処理法として以下の2つの開発を進めている。1)エタノール-硫酸を電解液とする室温での直流EP法。2)フッ化物塩水溶液(KF, CsF)液中で高電界液中プラズマを用いる手法。本論文では、1)の結果について報告する。

2. 実験

Nb材のEP法として、 $-70\sim -30\ ^\circ\text{C}$ で2M硫酸溶液(溶媒:メタノール)を電解液として用いる手法が報告されている[6]。類似の実験系で室温での電解反応速度を遅くするために、電気伝導度がメタノールより低いエタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコールと硫酸の混酸を電解液とし、その混成比を変えながらNb表面に鏡面が得られる実験条件を検討した。アノード材であるNb基板には空洞製造に用いられる高純度Nb板(東京電解、結晶粒サイズ: $\sim 50\ \mu\text{m}$, RRR = ~ 300)を化学研磨処理(EP、研磨液:フッ酸:硝酸:リン酸 = 1:1:2, v/v)したものを用いた。Nb基板は樹脂性能ホルダーで固定し、片面だけが研磨されるようにした(反応面積: $1\ \text{cm}^2$)。カソードにはTi板(反応面積: $\sim 14\ \text{cm}^2$)を用い、電極間の距離は40mmとした。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。電解液の体

[#] gotota@post.kek.jp

積は 170 ml とし、その温度を水浴で 10~30 °C の範囲で最適な温度条件を検討した。通電中、電解液はスターラーで攪拌した。電圧を高くしすぎると Nb 表面上の酸化膜が厚くなりすぎて反応が継続しなかったため、0~20 V の範囲で検討した。研磨した Nb 基板は純水で超音波洗浄した。研磨した Nb 表面をまず目視で鏡面性や大きな表面構造の有無を確認し、鏡面性が優れていた Nb 基板の表面を SEM-EDS で評価した(加速電圧: 15 kV, Miniscope TM3000, 日立ハイテク)。

3. 結果と考察

アルコール種、硫酸との混成比、電解液の温度、印加電圧を実験条件として EP 処理した Nb 表面が鏡面になる条件を検討した。その結果、現状での最適条件は電解液にエタノール/硫酸(7.5/1, v/v)、液温 20 °C であった。Figure 1 にその条件で EP 処理した Nb 基板の写真を示す。電圧は最初の 1 min を 10 V、その後の 1 h を 7 V とした。通電初期以外では、電流密度は 34 mAcm⁻² からほとんど変化しなかった。EP 処理した箇所(円形)は、BCP 処理のみをしたその周辺と比べて明確に鏡面になったことが確認された。

Figure 2 に同じ基板の EP 処理した箇所と BCP 処理のみの箇所の SEM 像((a),(c))、図中の青線の箇所の表面粗さプロファイル((b),(d))を示す。EP 処理した箇所の SEM 像(a)には長さ 30~50 μm の結晶粒の境界面が明確に見えている。各結晶粒でコントラストがついているのは、各結晶粒表面で Nb の数密度が異なることで、電子線の反射率に差が出ていることを示している。図中青線の表面粗さプロファイル(b)には大きな表面構造は見られない。特に境界面には明確な高低差がないことから、EP 反応では結晶面の違いによる溶解速度の差はほとんどないと確認された。一方、BCP 処理のみした箇所の SEM 像(c)には境界面が明確である箇所とそうでない箇所があり、また結晶面に対応する明暗のコントラストは表れなかった。表面粗さプロファイル(d)には平面方向に結晶粒サイ

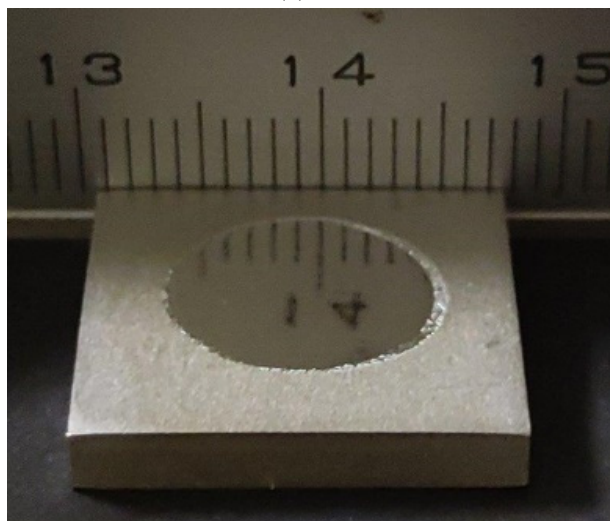


Figure 1: Nb substrates electrolytic polished in EtOH-sulfuric acid solution.

ズに対応する表面構造があり、また深さ方向にはばらつきが見られた。このことから、BCP 処理では結晶面により溶解速度が異なるために明確な表面構造が出ていることが確認された。各箇所の 3 カ所の表面粗さプロファイルから、EP 処理した箇所の Ra は 0.13 ± 0.05 μm (n = 3)、BCP 処理のみの箇所は 0.87 ± 0.10 μm (n = 3) であり、EP 処理した箇所の平滑度が向上していることが表面粗さプロファイルからも確認された。また SEM での処理面の観測および EDS による元素分析結果から、処理面表面上には硫黄粒子は観測されなかった。このことから、フッ酸-硫酸 EP 法では硫酸の還元により生成される硫黄粒子は、このエタノール-硫酸の系ではほとんど生成されていないと分かった。

このエタノール-硫酸溶液での Nb 基板の EP 処理では、印加電圧と電流密度の相関、つまり分極カーブは Nb 上の酸化膜の状態に強く依存している。Figure 3 に、本実験系で電位をまず 12 V から 1 V、その後 1 V から 12 V に変化させて測定した分極カーブを示す。12 V から 4 V までは電流密度は ~35 mAcm⁻² からほとんど変化せず 3 V 以下で急激に電流密度は下がっていき、フッ酸-硫酸の系などの EP 反応でよく見られるプラトー領域が表れた。しかし、その後 1 V から 12 V に電位を上げても電流密度は 0 mAcm⁻² から変化しなかった。また別の Nb 基板で分極カーブを最初に 0 V から 12 V に上げて測定しても、同様に電流は全く流れなかった。つまり本実験系での EP 反応には、元々の Nb 酸化膜の状態に加え各電位で変化する酸化膜の状態の履歴が残っていることになる。

Figure 1 の Nb 基板の EP 処理の電位は最初の 1 min を 10 V、その後の 1 h を 7 V とした。これは初期電圧を 7 V に設定すると電流が継続して流れない、あるいは 10 mAcm⁻² 程度しか上がらないことが多々あり、また 10

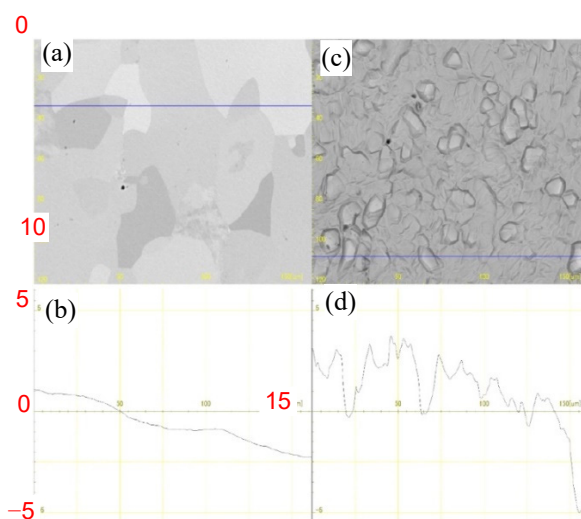


Figure 2: SEM image of the EP-treated area (a) and surface roughness profile of the blue line in the figure (b), SEM image of the BCP-only area (c) and surface roughness profile of the blue line in the figure (d). The unit is μm.

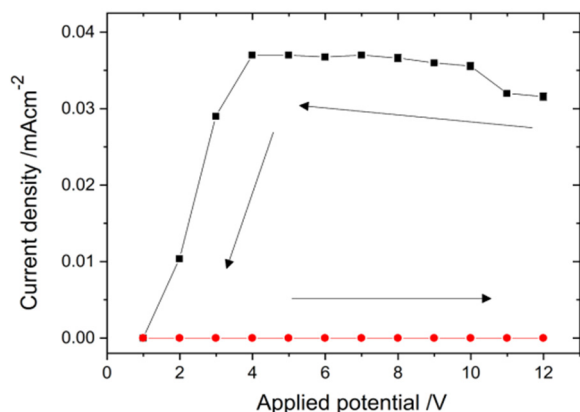


Figure 3: Polarization curves of Nb substrate in EtOH-sulfuric acid solution.

mAcm⁻²程度で1 h 処理した Nb 表面では鏡面は得られなかった。これは、初期電位が低すぎると元々ある Nb 表面上の酸化膜を溶解させて生の Nb 表面を露出させることが困難で、電解反応が継続されないと考えられる。逆に初期電圧を 20 V 程度まで上げると電流密度が 80 mAcm⁻²程度まで高くなり、その後7 V に戻しても電流密度はほとんど下がらないケースが多々あった。この条件で EP 処理した Nb 表面は鏡面にはなるが pit などの表面構造が多く表れたため、EP 処理には適していない。

4. 結論

本発表では Nb 基板の EP 処理に一般的に電解液として用いられるフッ酸-硫酸に代わるものとして、アルコール-硫酸を用いることを検討した。その結果、エタノール/硫酸(7.5/1, v/v)であれば室温でも Nb 表面が鏡面になることが分かった。従来法と比べ、本法の優位点はフッ酸を用いないことと硫酸の還元による硫黄粒子の生成が起こらないことが上げられる。測定した分極カーブの挙動から、Nb 表面上酸化膜の厚みや状態が EP 反応に強く影響していることがわかった。しかし本法も含め、アルコール-硫酸を電解液とした反応系で酸化膜を有する金属の EP 反応メカニズムがほとんど何も分かっておらず、現時点では分子論的な考察はできない。今後は EP 処理に使用する前と後の電解液の化学分析、回転円盤電極法による Nb 表面上拡散層の電気的性質の分析、顕微ラマン分光法による拡散層の分析を行うことで、その反応メカニズムを明らかにしていく。

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, p.635.
- [2] K. Saito, H. Inoue, E. Kako, T. Fujino, S. Noguchi, M. Ono, and T. Shishido, Superiority of Electropolishing over Chemical Polishing on High Gradients, *Proc. 1997 Work. RF Supercond.*, 1997, Abano Terme, Italy.
- [3] J. Mammosser, Types of Chemical and Mechanical Surface Processing for SRF Cavities, USPAS Course, Jan. 2015.

- [4] T. Saeki *et al.*, Studies of Fabrication Procedure of 9-Cell SRF Cavity for ILC Mass-Production at KEK, IPAC 2014 Proc 5th Int. Part. Accel. Conf. 2014, 2528–2530.
- [5] H. Tian, S. G. Corcoran, C. E. Reece, and M. J. Kelley, The Mechanism of Electropolishing of Niobium in Hydrofluoric-Sulfuric Acid Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(9), D563.
- [6] P. Barnes, A. Savva, K. Dixon, H. Bull, L. Rill, D. Karsann, S. Croft, J. Schimpf, and H. Xiong, Electropolishing valve metals with a sulfuric acid-methanol electrolyte at low temperature, *Surf. Coatings Tech.*, 347(2017), 150–156.
- [7] H. Tian, C. E. Reece, HF-Free Bi-Polar Electropolishing for Application on Multi-Cell Elliptical Cavities, *19th International Conference on RF Superconductivity*, Dresden, Germany, 2019.
- [8] E. J. Taylor, M. Inman, T. D. Hall, S. Snyder, J. Mammosser, and F. Furuta, Pulse Reverse Voltage Electropolishing of Superconducting Radio Frequency Niobium Cavities in Aqueous, Low Concentration Sulfuric Acid Electrolytes without Hydrofluoric Acid. *ECS Meeting Abstracts*, MA2017-01(24), 1197.