

# コールドスプレーによる新しいニオブ超伝導空洞の製造方法の提案

## A NOVEL MANUFACTURE OF NIOBIUM SRF CAVITIES BY COLD SPRAY

山中将<sup>#, A)</sup>, 嶋田慶太<sup>B)</sup>

Masahi Yamanaka<sup>#, A)</sup>, Keita Shimada<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> KEK

<sup>B)</sup> Nihon University, College of Engineering

### Abstract

Niobium coating technology has been developed for superconducting radiofrequency (SRF) cavities to reduce material costs. Cold spray (CS), a film formation method that feeds solid-state particles onto a target to form a thick film in a short time, is the focus of this study, with the aim of reducing the cost. To verify the feasibility of manufacturing an entire structure of SRF cavities using CS, an additive lathe method with CS was performed. Niobium particles were supplied through a CS gun manipulated by a robot arm to consistently orient the blast direction to the normal direction of an aluminum alloy sacrificial mandrel. Nb-made cavities were successfully fabricated by dissolving the mandrel in hydrochloric acid.

### 1. 緒言

超伝導加速空洞 (SRF 空洞) は粒子加速器の重要な構成要素である。通常、SRF 空洞は純物質の中で最大の超伝導転移温度  $T_c$  (9.2 K) を有するニオブ (Nb) により製造される。Nb を上回る  $T_c$  を有する化合物超伝導物質は存在するものの、高純度に安定して製造できる点で Nb が現時点でも第一の材料である[1, 2]。しかし、レアメタルとして扱われる Nb の材料費は巨大な加速器において問題となる。そこで、コーティング技術による材料節減の研究が進められている。1980 年、CERN にて銅空洞内への Nb のスパッタ成膜 (以下、膜/基板物質の順で Nb/Cu のように膜と基板を表記する) が開発され、コーティング技術の研究が進められている。理論上、Nb の磁場侵入深さ  $\lambda_L$  は 40 nm 程度と短いことから、超伝導特性は表面近傍によって決定される[2]。一方、成膜前の空洞表面の形状に倣って成膜されることから、前加工で高レベルな鏡面加工が要求される[3]。また実用上は成膜の不均一から追加工をしたいケースがあるものの、薄膜 Nb であると追加工が困難となる。したがって、厚膜成膜技術は前加工面の精度を無視して膜を形成し、後加工にて表面性状を整えることが可能となる点でメリットがある。

コールドスプレー (CS) は粉末材料を固相状態のまま高速で基材へ吹き付ける成膜技術であり、成膜速度が高速であることが特長である。Kumar ら[4]は Nb 粉末を用いた Cu 基板への CS を試みており、成

膜の達成と超伝導転移について報告している。一方、CS により Nb 製空洞形状をはじめとする形状創成についての報告はまだない。筆者らは空洞形状の創成と超伝導特性の検証試験を行ったので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 コールドスプレー

本実験では Taniobis 社製のニオブ粉末 (Ampertec® TS niobium metal powder 10–30  $\mu\text{m}$ ) を使用した。Figure 1 にその顕微写真を示す。また粉末の化学組成を Table 1 にまとめる。CS はプラズマ技研製装置 (PCS-1000) を使用し、6 自由度ロボットアーム (Motoman MS80、安川電機) に把持した。成膜条件を Table 2 にまとめる。実験は平板と空洞の

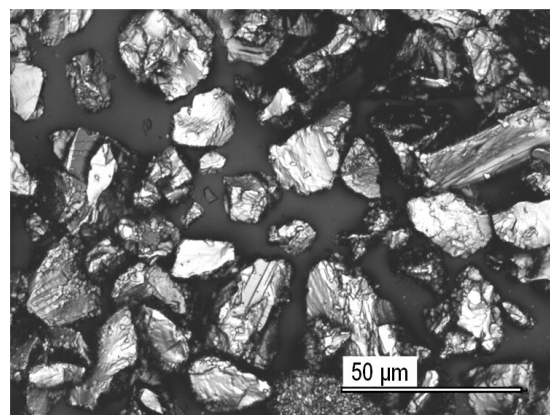


Figure 1: Laser microscopic photo of niobium powder observed with a confocal laser scanning microscope (VK-8510, Keyence, Japan).

<sup>#</sup> masashi.yamanaka@kek.jp

Table 1: Chemical Compositions of the Niobium Powder Measured by Manufacturer (unit: wt. ppm)

C	H	N	O	Fe	Cr	Ni	Mn	Na	K	Mg	Ca	Si	Mo	Ta	W
<10	<10	57	526	<2	<2	<2	<1	<1	<1	97	<3	<3	<4	73	<5

内部形状のマンドレル（ともにアルミニウム合金（JIS A2024）製）に対して Nb 粉を成膜した。マンドレルの寸法は長さ 90 mm、赤道部直径 76 mm の 3.9 GHz 空洞を模した形状である。ただし、CS の操作により Al 基板は熱変形したため、基板のクランプ（鋳鉄）に堆積した Nb 膜をアルミナ砥石により切断して超伝導試験片を作成した。マンドレルは旋盤の主軸に把持し、マンドレルに対して均一な膜が形成できるように回転させながら CS ガンを操作した（Fig. 2）。成膜後、マンドレルは 35 wt% 塩酸に浸漬させることにより除去した。

## 2.2 超伝導試験

CS により成膜した Nb 膜を 2 mm 厚に切り出した試験片は硝酸・リン酸・フッ酸の混酸液にて化学研磨（CP）を施した。そのうちの一部を真空炉にて 3 h 昇温、3 h 800 °C を保持、その後炉冷した。以下、アニール前材、アニール後材と称する。それらアニール前後材の Nb 試験片を真空低温チャンバ内で伝導冷却にて 5 K 付近まで冷却し、冷凍機の電源を切って昇温しながら四端子法にて電気抵抗を計測して超伝導転移を確認した。

## 3. 実験結果

Figure 3 に CS によるマンドレルへの Nb 膜積層の進展状況を示す。Figure 3(b) のように 1 回目のノズルスキャンでも Nb の積層が確認でき、Figure 3(c) のように 320 s で厚膜形成が完了した。作製した試験片をワイヤ放電加工にて対称に切断し、切断試験片と塩酸によりマンドレルを除去した試験片を Figure 4 に示す。厚さ 2 mm 程度の厚膜の形成が確認できる。塩酸でマンドレルを除去した試料は赤銅色に変色しており、A2024 の成分による影響が考えられる。また Figure 4(b), (c) のように Nb と Al の境界部であった箇所にて層間剥離がある。これは Nb-Al 境界での密着性や塩酸により材料が除去されたことによる応力開放が原因と考えられるが、いずれにしても SRF 空洞として使用するには機械研磨もしくは化学研磨などの後工程を要することを示している。

Table 2: Conditions of Cold Spray for (a) Plate and (b) Mandrel

	(a)	(b)
Working gas	Nitrogen	
Gas temperature	450 °C	
Gas pressure	3 MPa	
Nozzle traverse speed	20 mm/s	~ 20 mm/s
Lathe rotation	—	250 min <sup>-1</sup>
Standoff distance	20 mm	30 mm
Number of repetitions	10	9
Substrate material	A2024	A2024

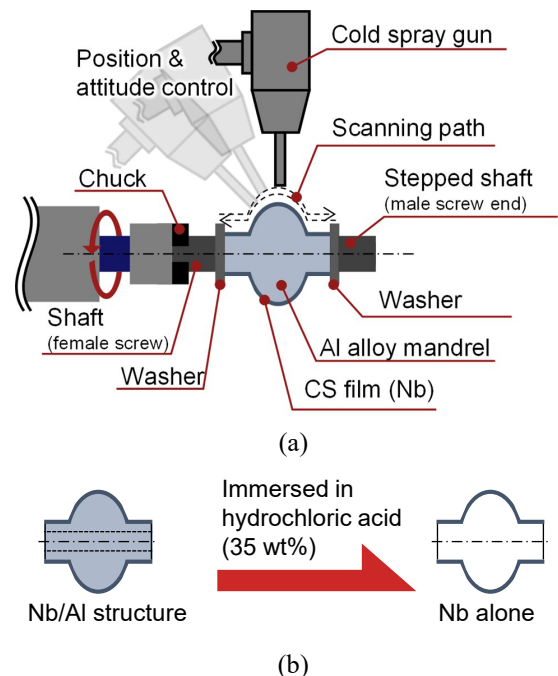


Figure 2: Schematic of the CS process for fabricating a cavity model: (a) additive lathe to form a thick film on the sacrificial Al alloy mandrel, (b) removing the mandrel to obtain the Nb alone cavity.

Figure 5 は CS により作製し CP 処理まで施した試験片と、さらに真空アニール処理まで施した試験片の温度・抵抗線図である。両試験片とも超伝導転移した一方、アニール前材料はバルク Nb の  $T_c$  である 9.2 K 付近で超伝導転移したのに対して、アニール後材では 8.8 K 程度から超伝導転移した。また、残留抵抗比 (RRR) はアニール前材で  $10 \pm 0.01$ 、アニール後材で  $7 \pm 0.1$  ( $\pm$ は標準偏差) であり、CS による Nb 膜の先行研究[4]の 3.42 やマグネトロンスパッタ[5]の 10–26、HiPIMS[6]の 4.36 と同等であった。

#### 4. 結言

CS によりニオブ製構造体をアルミニウム合金のマンドレル上に製膜し、マンドレルを除去することにより CS による SRF 空洞形状を初めて達成した。

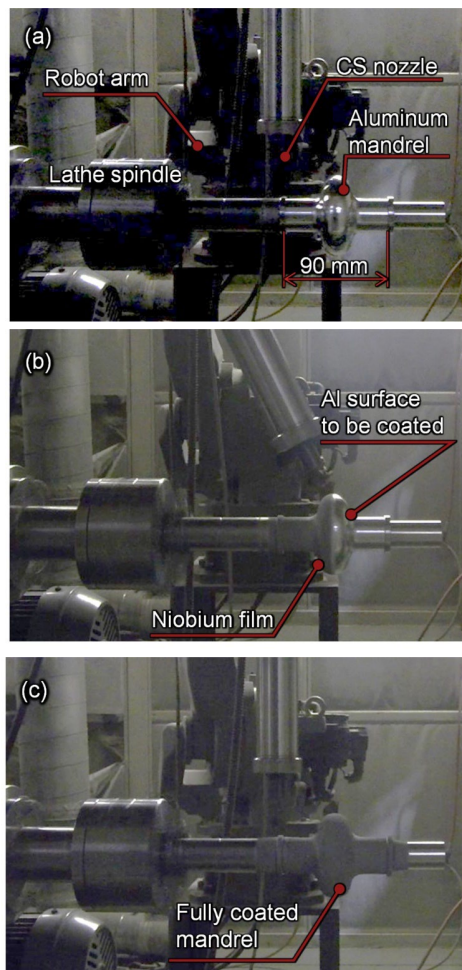


Figure 3: Progress of the CS additive lathe: (a) before CS,  $t = 0$  s, (b) in the middle of the first pass  $t = 18$  s, and (c) after CS,  $t = 320$  s, where  $t$  is the elapsed time of the CS process.

RRR はこれまで報告されている成膜技術による値と同等であった。今後は 1.3 GHz 空洞を製造し性能試験を行う。

#### 謝辞

本研究で使用したニオブ粉はタニオビスジャパン株式会社より提供を受けた。またコールドスプレーによる成膜実験は、プラズマ技研工業株式会社のオープンラボを使用して実施した。両社の協力に深く感謝申し上げる。また KEK 共同開発研究、TIA かけはし事業、および KEK 加速器技術開発若手研究プログラムの助成を受けた。記して、謝意を表す。

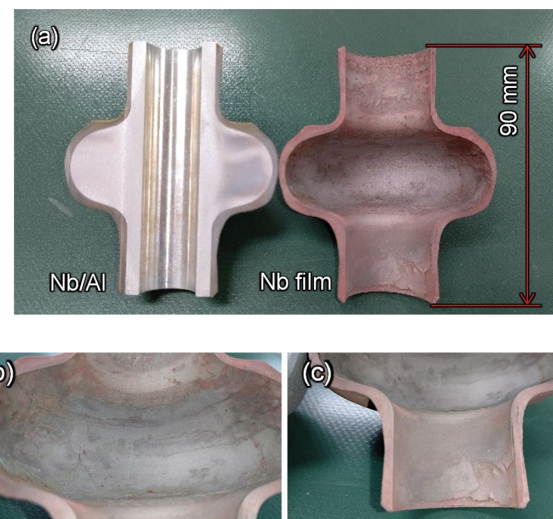


Figure 4: Cross-section of the Nb/Al mandrel similar to 3.9 Hz SRF cavities; (a) as-CSed Nb/Al mandrel and Nb film alone dissolved by HCl solution, magnified pictures of (b) equator part, and (c) iris part.

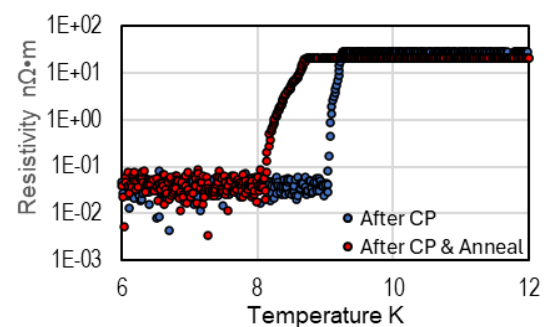


Figure 5: Temperature-resistivity diagrams of as-received and annealed samples.

## 参考文献

- [1] C. P. Poole *et al.*, “Introduction” in Handbook of Superconductivity, C P Poole, Ed. Academic Press, 1999, pp. 1–27.
- [2] A.-M. Valente-Feliciano, “Superconducting RF materials other than bulk niobium”, Supercond. Sci. Technol., vol. 29, no. 11, 113002, 2016.  
doi: 10.1088/0953-2048/29/11/113002
- [3] S. Calatroni, “20 Years of experience with the Nb/Cu technology for superconducting cavities and perspectives for future developments”, Physica C, vol. 441 pp. 95–101, 2006.  
doi: 10.1016/j.physc.2006.03.044
- [4] S. Kumar *et al.*, “Superconducting niobium coating deposited using cold spray”, Mater. Lett. vol. 312 p. 131715, 2022. doi: 10.1016/j.matlet.2022.131715
- [5] Sublet *et al.*, “Thin Film Coating Optimization for HIE-ISOLDE SRF Cavities: Coating Parameters Study and Film Characterization” in Proc. SRF2013, Paris, France, Sep. 23–27, 2013, TUP077.
- [6] Andres *et al.*, “Deposition of Niobium and Other Superconducting Materials with High Power Impulse Magnetron Sputtering: Concept and First Results”, in Proc. SRF2011, Chicago, IL USA, Jul. 25–29, 2011, TUIOA06.