

**電解研磨(EP)後に生じるニオブ空洞内のシミ問題**  
**PROBLEM OF A STAIN AT INSIDE OF NIOBIUM CAVITY AFTER**  
**ELECTRO-POLISHING (EP)**

**高エネルギー加速器研究機構 共通基盤研究施設**  
**放射線科学センター**  
**沢辺元明**

## 1. はじめに

高エネルギー加速器研究機構(KEK)における電解研磨(EP)設備はSTF(Superconducting RF Test Facility)棟内に設置され、2008年1月より運転を開始した。約50回／年程度のEP処理を行い現在に至っている。

設備は横型EP装置でEPベッドと呼ばれる台に空洞を水平に設置し、純アルミ電極(陰極)を空洞内に挿入する。(図1)リザーブ槽内の電解液(硫酸+フッ化水素酸)はアルミ電極内部を經由して空洞内部を循環する。(図2)空洞を陽極とし直流電圧をかける。

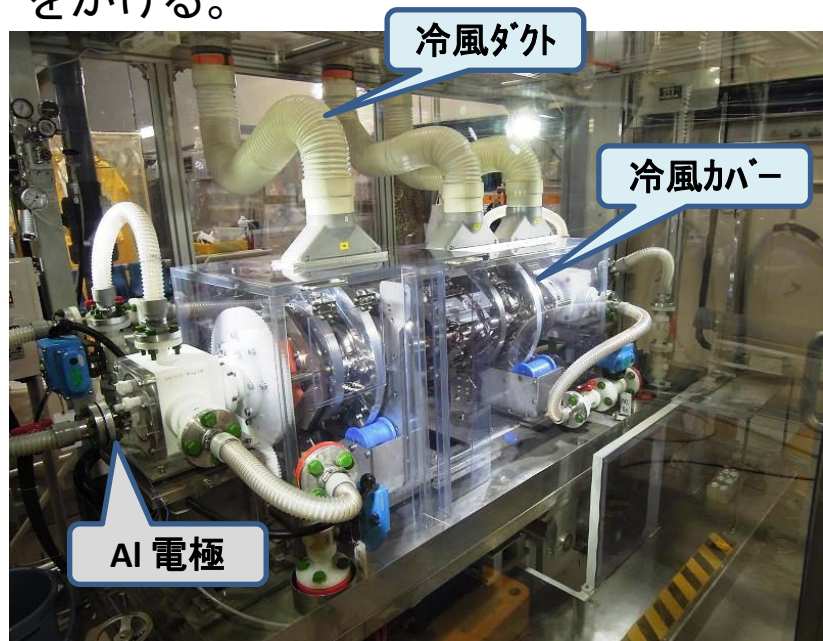


図1: EP処理中の1.3GHz 9cell cavity  
図中のダクト(3本)およびカバーは空冷用

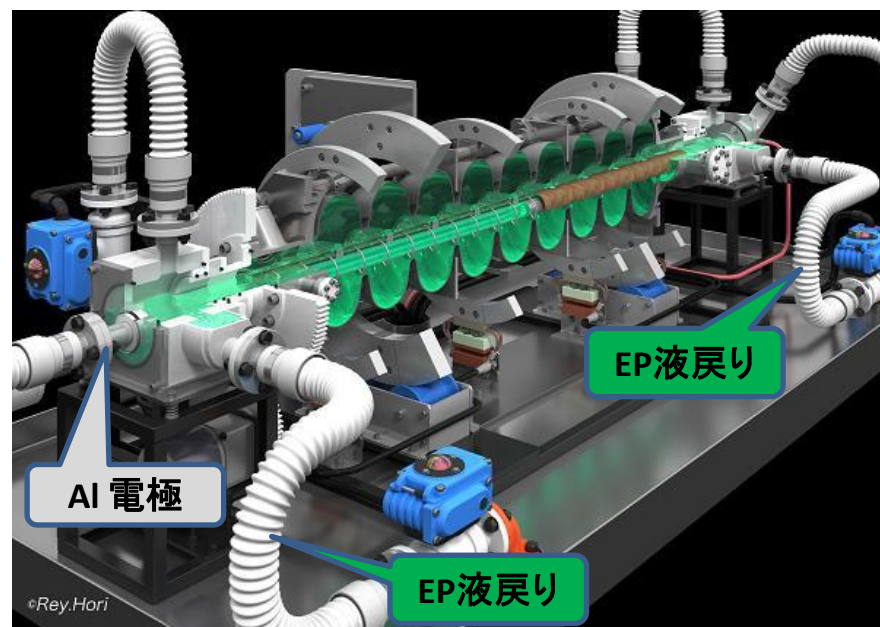


図2: EP処理中の1.3GHz 9cell cavity イメージ図  
緑色液体が循環するEP液

STF-EP設備の大きな特徴は、2,000 Lのタンクに2,000kg(≒1100L)のEP液をいれ、それを繰り返し使用してEP処理を行っていることである。

40～50回／年のEP処理を行い、EP液を全量交換している。(表1)

EP-electrolyte	The period of EP	The number of times of EP-processing (Except Pre EP)	Total theoretical removal weight (g)	Final niobium concentration (g/L) by ICP
1 <sup>st</sup> period EP-electrolyte	Feb, 2008 ~ May 2009	41	9,433	8.6
2 <sup>nd</sup> period EP-electrolyte	May 2009 ~ July 2010	59	10,174	9.8
3 <sup>rd</sup> period EP-electrolyte	July 2010 ~ July 2011	43	13,032	12
4 <sup>th</sup> period EP-electrolyte	July 2011 ~ May 2012	38	11,708	12
5 <sup>th</sup> period EP-electrolyte	May 2012 ~			

表1: これまでに交換したEP液によるEP処理回数、理論研磨量(g)、最終Nb濃度(g/L)

これまでに、EPの処理工程や作業環境で様々な改善を行ってきた。

1. EP設備の作業環境の改善
2. EP液の化学分析による長期モニタリングとその変化
3. リンス廃液中微粒子の化学分析による洗浄効果のモニタリング
4. 電解研磨(EP)後に生じるニオブ空洞内のシミ問題
5. EP時における空洞の空冷
6. 一次洗浄後の洗い残しによる汚れ調査とその洗浄方法

今回は「電解研磨(EP)後に生じるニオブ空洞内のシミ問題」について報告する。

## 2. EP後の空洞内にできたシミ

図3はEP後の空洞内にできたシミである。これは空洞内を鮮明に検査できるカメラ(京都カメラ図4)の進歩により見つかったものである。

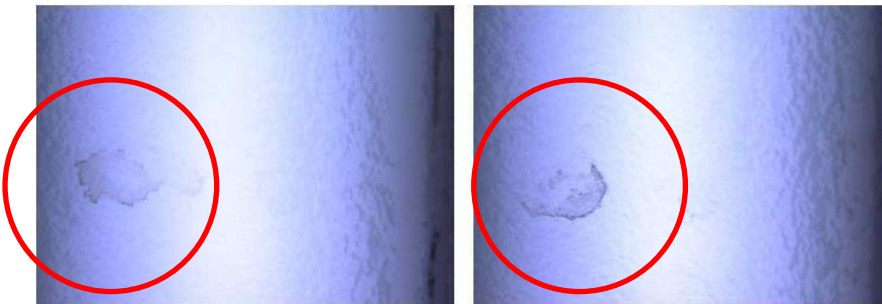


図3: 京都カメラにより撮影された空洞内のシミ

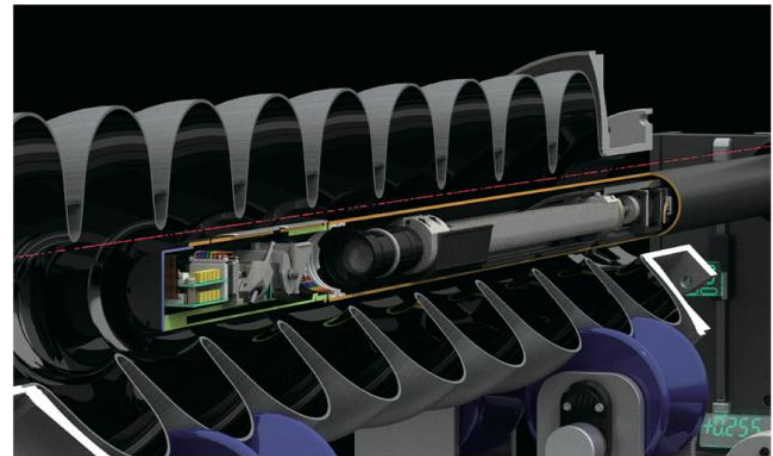


図4: 京都カメラによる空洞内の検査(イメージ図)

## 2. 1 EP液でシミを作る実験

ニオブ板に新EP液を2 $\mu$ L滴下し1時間放置、水洗、乾燥後シミの生成を観察する。

シミの発生が見られたが、再現性が乏しかった。  
(図5)

## 2. 2 硫酸とフッ化水素酸でシミを作る実験

98%硫酸と46%フッ化水素酸を使用して同様の実験を行う。硫酸では全くシミの発生はなく、(図6)フッ化水素酸でシミが発生した。(図7)このことからフッ化水素酸がシミの原因であることが分かった。

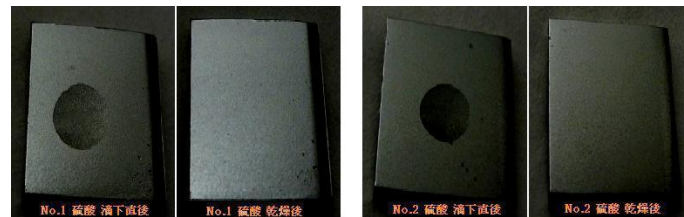


図6: 98%硫酸を滴下した試験。シミは発生せず。

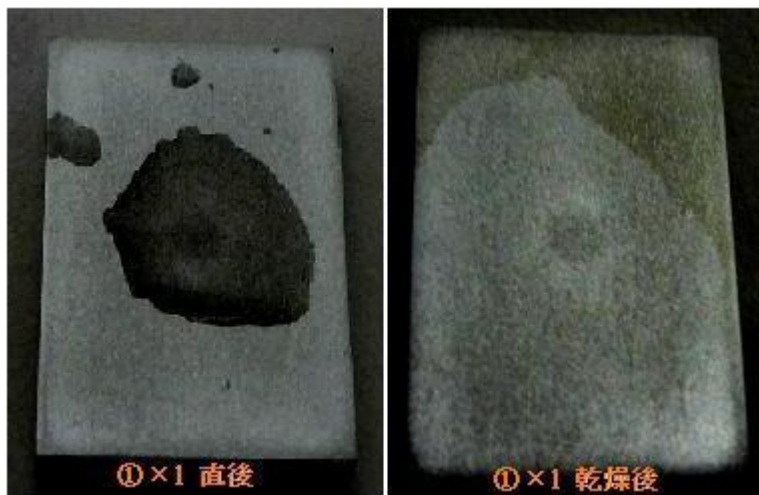


図5: 新EP液を滴下して発生したシミ  
滴下直後(左)と乾燥後(右)

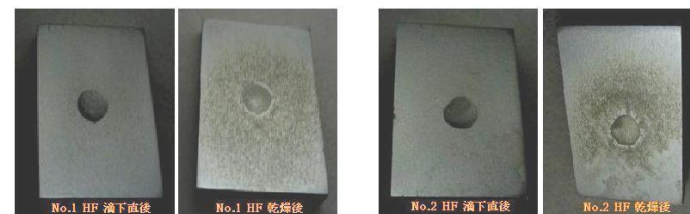


図7: 46%フッ化水素酸を滴下した試験。シミが発生。



## 2.3 シミの元素分析

新EP液で生成したシミの各点(図8)をXRF(図9)により元素分析を行った。(Dummyは裏面3点)

シミの部分からは酸素、フッ素が検出された。(図9)

このことから、シミはフッ素を含む酸化膜と考えられる。



図9: XRF分析装置 (Rigaku ZSX100e)



図8: XRF分析を行った測定点

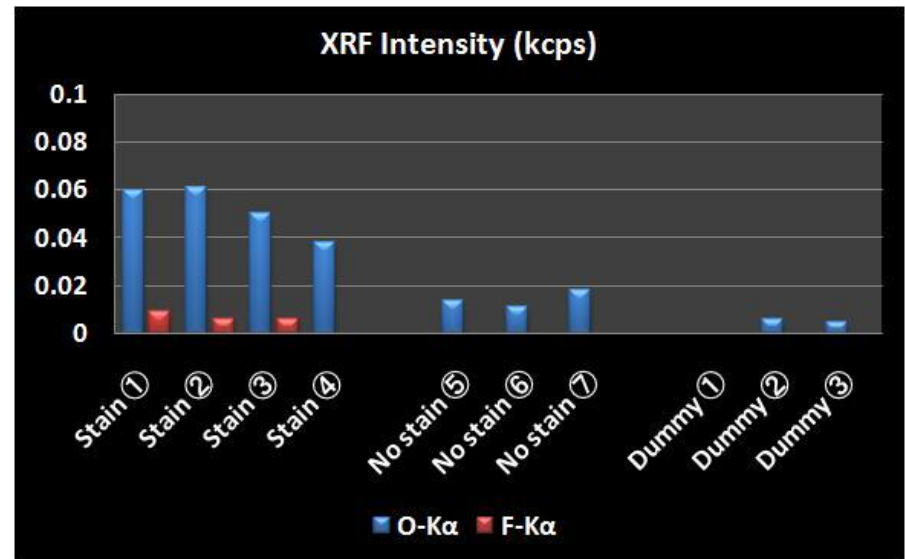


図10: シミの部分からは酸素、フッ素が検出された。

## 2.4 空気中の酸素とシミの関係

窒素ガスでエアージ（酸素濃度0.0%）したグローブボックス（図11）中で、46%フッ化水素酸を使用してシミを作る実験を行った。

その結果、すべてにシミが発生した。（図12）シミの酸素は空気中の酸素とは無関係である。

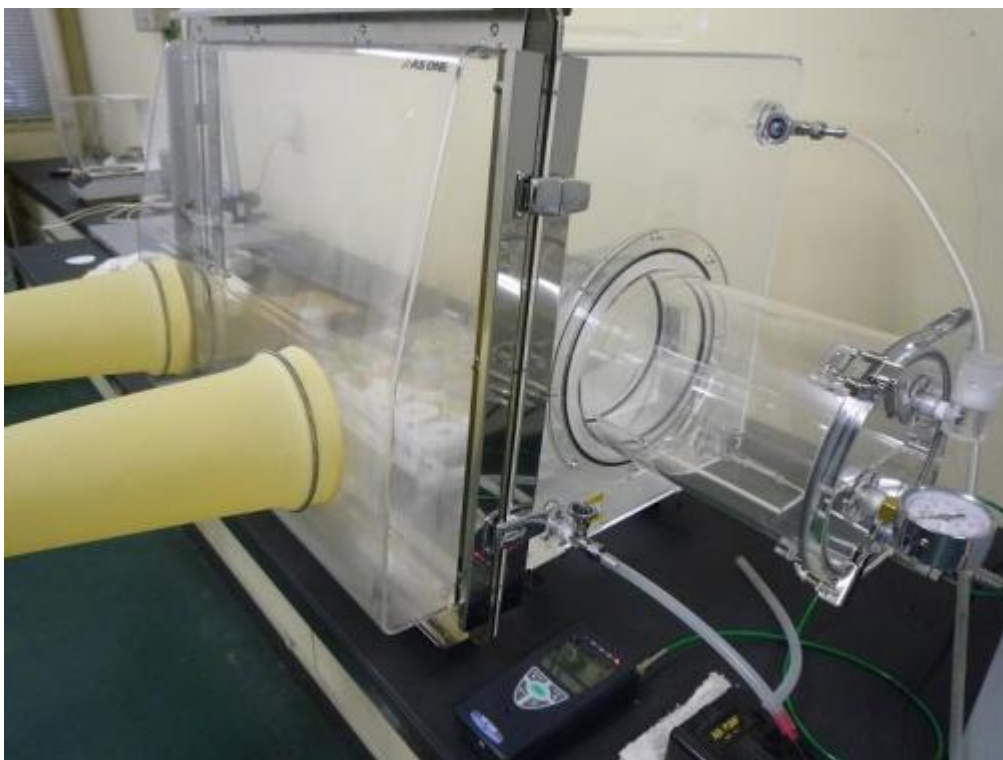


図11: 窒素ガスエアージしたグローブボックス内でのシミ発生試験。



図12: すべての試料でシミが発生した。

## 2. 5 空气中水分(湿度)とシミの関係

46%フッ化水素酸を用いて水分(湿度)を十分に与えた雰囲気と室内とでシミの発生を比較した。(図13)

水分(湿度)を与えると鮮明なシミが現れた。(図14)  
このことから、シミは水分に依存していることが分かった。



図13: 水分(湿度)を十分に与えた状態(左)と室内(右)でのシミ発生試験。

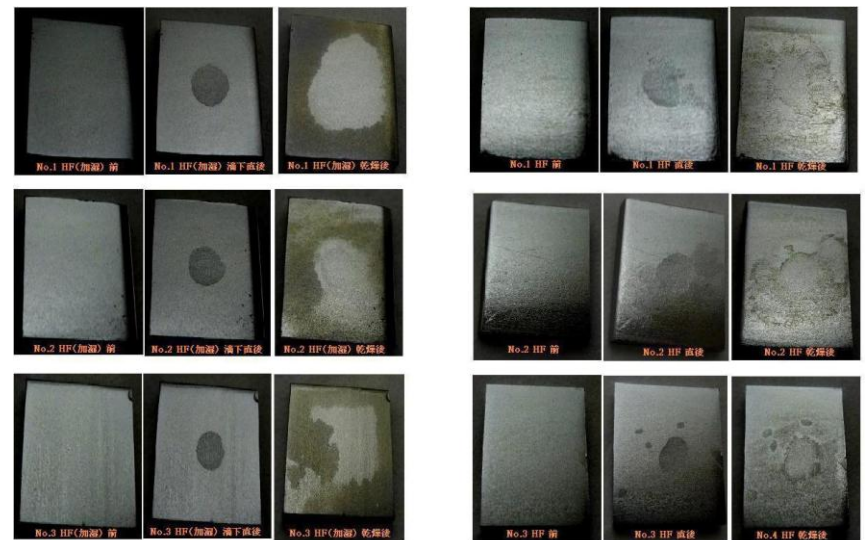


図14: 水分(湿度)を十分に与えた状態では鮮明なシミが発生した。(左) 室内(右)。



## 2. 6 シミのでき方

46%フッ化水素酸によるシミは周辺部に濃くできる特徴がある。これは、フッ化水素酸から発生するフッ化水素ガスに依存する反応であると思われる。

また、低濃度でもシミが発生することを確認した。(図15)



図15: フッ化水素酸濃度を変えて発生したシミ。低濃度でもシミは発生している。シミは周辺部で濃くできる特徴がある。

写真左 1/64 希釈46%HF、中1/128希釈46%HF、右1/256希釈46%HF

### 3. シミ防止のための実処理試験

シミの分布から空洞内を流れる洗浄水に含まれる電解液の置換・拡散状態が分かる。シミの分布を調査することにより洗浄方法の開発に有用な情報である。

シミはフッ素を含む酸化膜と考えられ、その発生にはフッ化水素ガスと水分(湿度)が関与している。以下の様なシミを防止する一次洗浄方法を考え、1.3GHz 9cell空洞を用いて実処理実験を行った。

1. 従来の洗浄方法
2. 満水洗浄と空洞の振動
3. 洗浄水の増加
4. 空洞を回転させての洗浄

### 3.1 従来の洗浄方法

従来の洗浄方法は給水と排水を交互に繰り返す工程であり、給・排水の各時間ならびに総洗浄時間を任意に設定する。(図16/17) 純水水量は約20L/min.

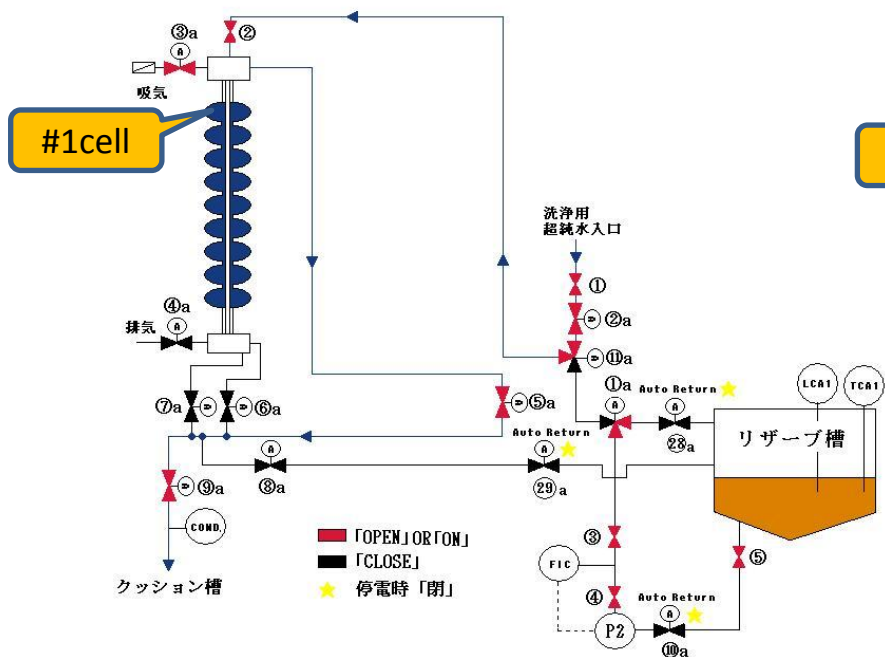


図16: 給水工程。

アルミ電極内部を經由して、空洞内に純水を給水する。満水後は上部からオーバーフローさせる。通常600 sec.通水。上部から#1cell

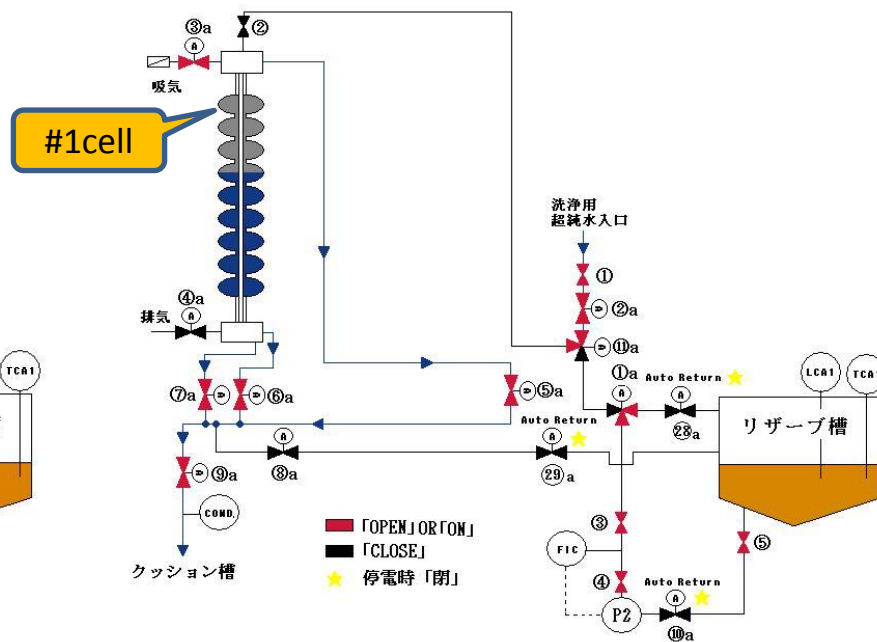


図17: 排水工程。

下部から排水。通常180 sec.排水。上部から#1cell

### 3. 2 満水洗浄と空洞の振動

自動排出弁の上流に手動弁を取り付け、その開度により排出量を調整し、空洞内を一定時間空洞内を満水に保ちながら洗浄する。(図18)

この間、振動機により空洞に振動を与え洗浄効果を上げる。(図19)

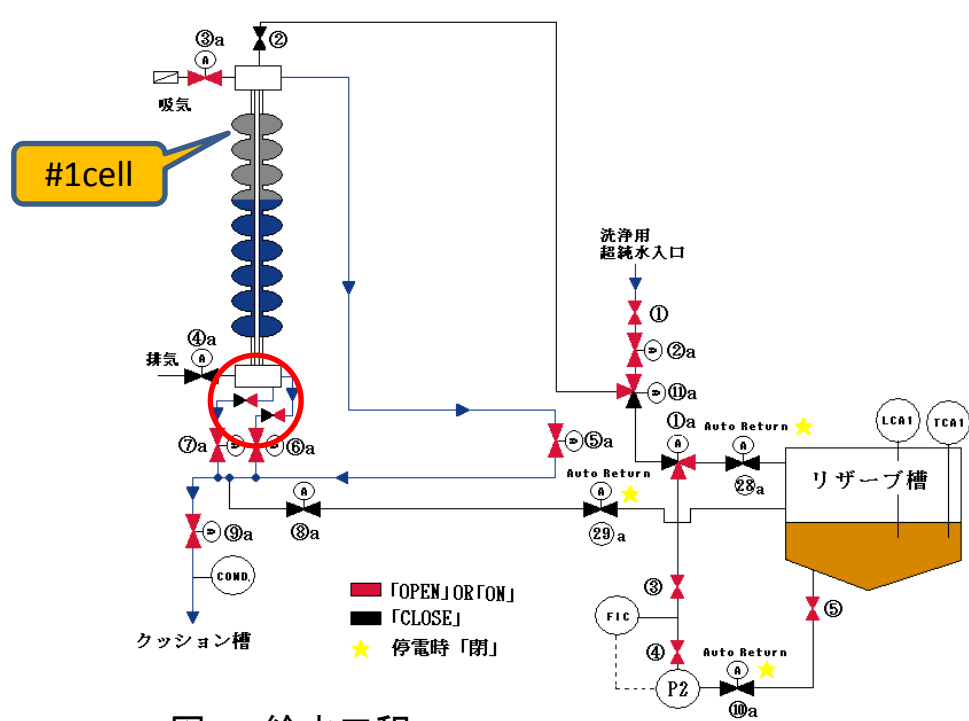
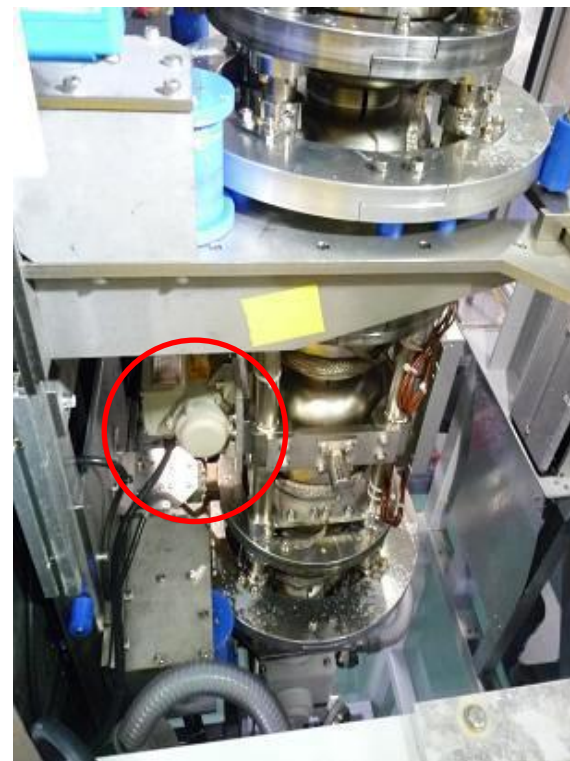


図18: 給水工程。

アルミ電極内部を經由して、空洞内に純水を給水する。満水後は上部からオーバーフローさせる。通常600 sec.通水。上部から#1cell





### 3.3 洗浄水量の増加 3.4 空洞を回転させての洗浄

空洞の底部に純水供給ラインを増設し(図20)、洗浄水量を増加させる。また、これにより空洞内の攪拌効果を上げる。

空洞を回転(5rpm)させながら、増加した洗浄水を通水し洗浄する。(図21)

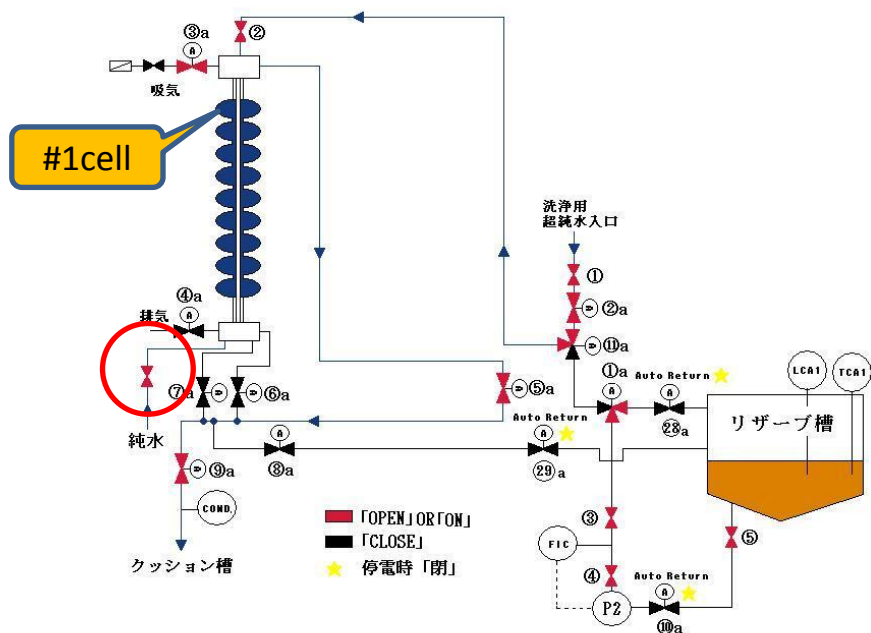


図20: 給水ラインの増設

空洞下部に純水ラインを増設して洗浄水量を増加させる。(手動操作)上部から#1cell

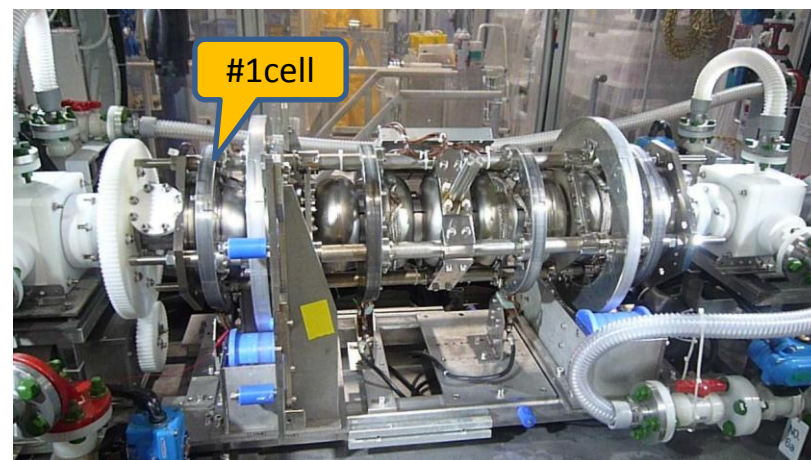


図21: 空洞を回転させながらの洗浄

空洞を水平に回転(5rpm)させながら純水を通水して洗浄。左側から#1cell

### 3.5 洗浄試験結果の比較

洗浄後の空洞内部を検査し、シミのでき方を観察・評価した。(表2)

水量増加＋満水洗浄＋振動で好結果が得られた。以降、この方法で洗浄を行っている。



洗浄方法 (Total 90min.)	シミの多い場所・備考	評価
(実験No.1) 通常の水洗	Cell, Iris 共に多数のシミ有。	
(実験No.2) 水量増加 + 振動	#1cell, #0-#1, #1-#2, #9-#10 Iris に薄いシミ有。 他のCellはほとんど無。他のIrisも数は少ない。 上部にシミが多いのは水封時の水面の置換が悪いのが原因か？	
(実験No.3) 水量増加	#1, #8cell, Iris は全般にシミが多い。 #2～#7cell にシミ無。 水量を増加しただけでは洗浄効果がうすいのか？	
(実験No.4) 水量増加 + 満水 + 振動	#1cellに薄いシミ。他は無。良好。	
(実験No.5) 水量増加 + 水平回転	#9cell に濃いシミ有。 他の場所はシミが少ない。(Iris部に少量) 9cell 内の水の置換が悪いのが原因？	

表2: 空洞の洗浄試験とその評価

## 4. まとめ

この洗浄方法に変更して、連続して2本のILC空洞でILC specを達成できた。

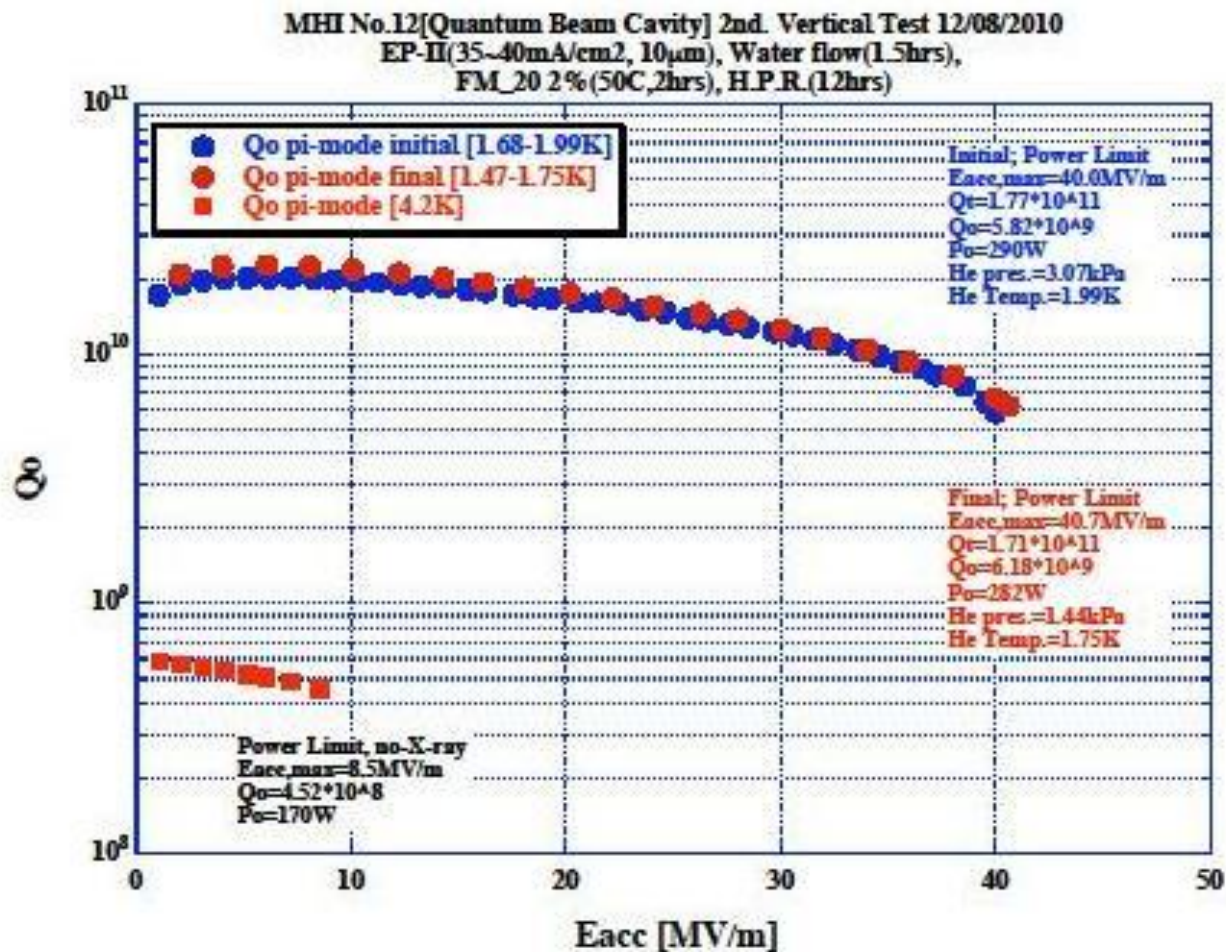


図22: 洗浄方法変更後に実施したEP処理後の空洞VT結果。ILC specを達成できた。

これまでに様々なEP処理工程や作業環境の改善を試みてきた。その結果、現在では安定した性能を出すことができる。(図23)

シミとの関連は不明であるが洗浄効果やその他の処理工程の改善がもたらした結果である。

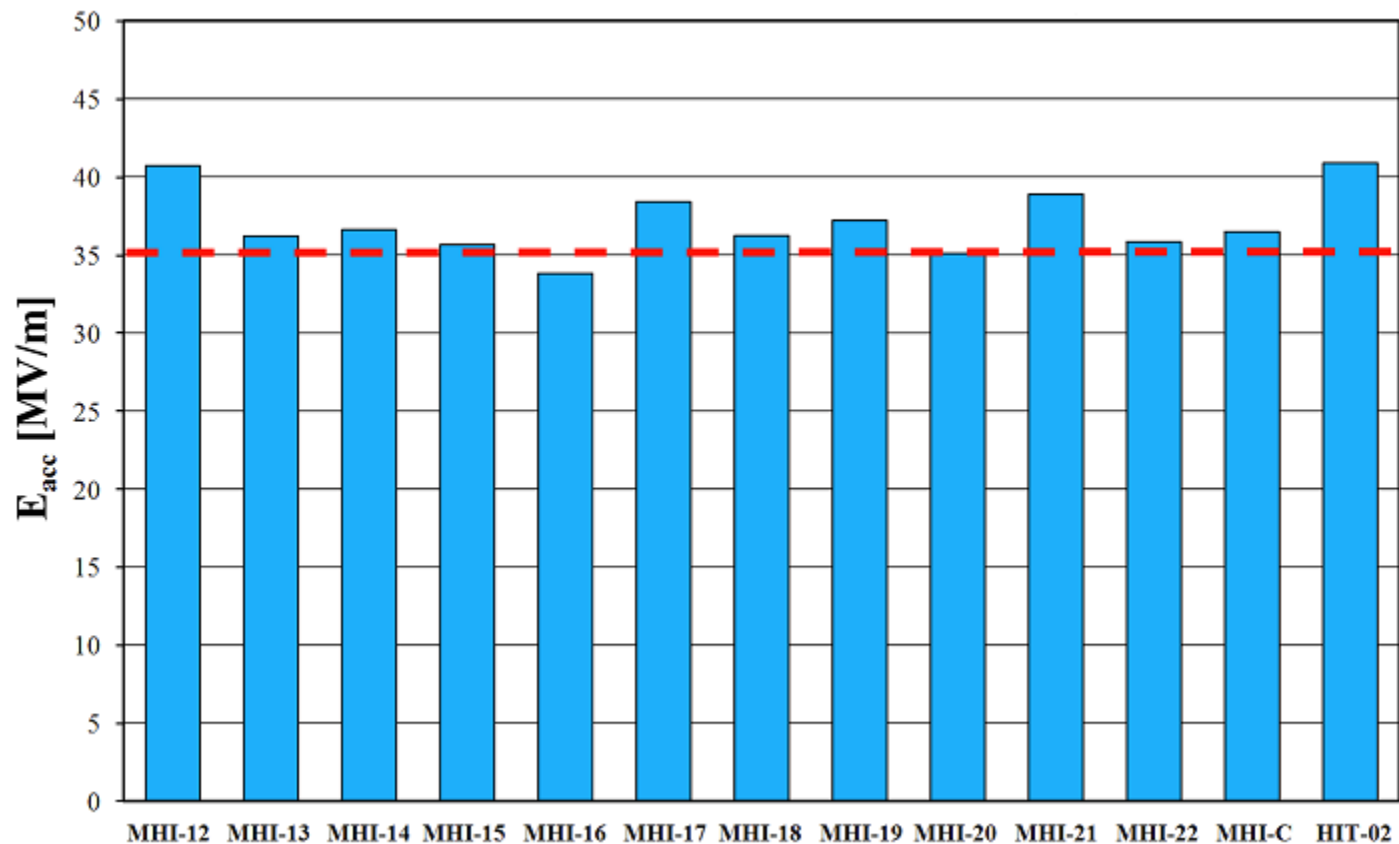


図23: 洗浄方法変更後に実施したEP処理後の空洞VT結果。安定した性能が出ている。

完