

## フッ酸を用いないニオブ電解研磨法の探索

### SEARCH OF NIOBIUM ELECTROPOLISHING METHOD WITHOUT HYDROFLUORIC ACID

仁井 啓介<sup>#, A)</sup>, 井田 義明<sup>A)</sup>, 文珠四郎 秀昭<sup>B)</sup>, 八代 仁<sup>C)</sup> 川村 翔磨<sup>C)</sup>  
Keisuke Nii<sup>#, A)</sup>, Yoshiaki Ida<sup>A)</sup>, Hideaki Monjushiro<sup>B)</sup>, Hitoshi Yashiro<sup>C)</sup>, Shoma Kawamura<sup>C)</sup>

<sup>A)</sup> Marui Galvanizing Co., Ltd.

<sup>B)</sup> High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

<sup>C)</sup> Iwate University

#### Abstract

In order to improve accelerator performance, inner surface of Nb superconducting RF cavity is electro-polished. In general, mixed solution of concentrated sulfuric acid and hydrofluoric acid is used. However the toxicity of this solution is very high, so safety measure and cost for this are problem. To solve this problem, Marui Galvanizing Co., Ltd started to search HF free, high safety Nb electropolishing solution and method in collaboration with KEK and Iwate University. In this article, we report the results of alternative solution and pulse reverse voltage investigation.

#### 1. はじめに

International linear collider (ILC) を始めとする超伝導加速器には、ニオブ製の加速空洞が使用される。このニオブ製加速空洞は、加速器の性能向上のため内面に電解研磨 (EP) 処理が施される。その EP 液は現在、濃硫酸 (98wt%) とフッ酸 (45~55wt%) の混合液 (体積比 9:1) が使用されているが、これらの薬品は毒物、劇物等に指定されており人体に対して有害であること、腐食性が高いため EP 装置にテフロン等の高価な材料を使用する必要があること、使用や廃棄のための安全対策コストが高くなること、などが問題となっている。そのためこれらの薬品を使用しないニオブ EP 法の確立が望まれており、世界の各機関で研究開発が進められている[1-7]。

この問題を解決する為、マルイ鍍金では KEK、岩手大学と共同でフッ酸を使用しないニオブ EP 法の開発をスタートした。まず初めにこれまでに他機関から発表されている手法を参考にして実際に EP を行って電流電圧特性 (IV 特性) や研磨後状態の確認を行った[8]。今回は代替薬品を用いた直流 EP とパルス反転電圧を用いた EP を行い、結果を評価したのでこれを報告する。

#### 2. フッ酸代替薬品によるニオブの EP

ニオブ EP のための濃硫酸、フッ酸代替薬品としては、これまでにメタンスルホン酸 ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) + フッ化水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{HF}$ ) が提案されている<sup>[1]</sup>。今回はこれらを用いてニオブの EP 実験を行い、電流密度と研磨後の状態を評価した。実験条件を表 1 に、実験セットアップを図 1 に示す。

Table 1: Conditions of This EP

パラメータ	条件
EP 液	80wt%メタンスルホン酸 +30g/L フッ化水素アンモニウム
アノード	ニオブ試験片 (Nilaco 99+%) 電解面積 1.13 cm <sup>2</sup>
カソード	アルミニウム板 (99.5%)
EP 電圧	5V、10V
EP 時間	30min
水浴温度	~30°C

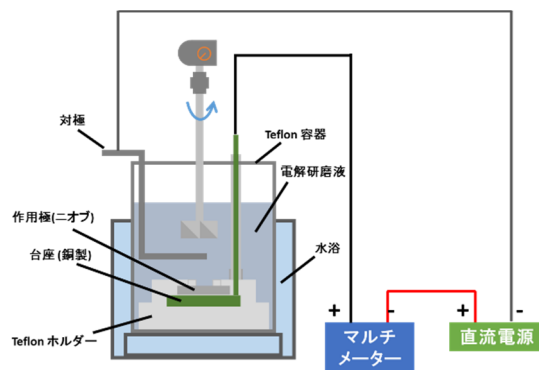


Figure 1: Schematic view of the EP setup.

EP を実施するにあたって、はじめに IV 特性の測定を行った。従来 EP 液での一般的な IV 特性の形状を図 2、今回の IV 特性測定結果を図 3 に示す[9]。尚、IV 測定はステップ速度:0.5V/10s にて実施した。

<sup>#</sup> keisuke\_nii@e-marui.jp

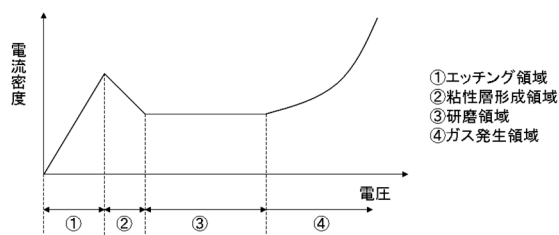


Figure 2: Schematic view of IV curve of usual Niobium EP.

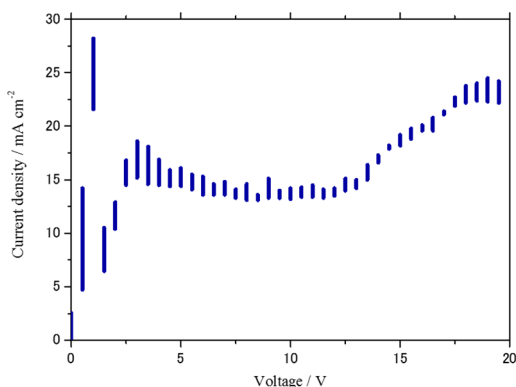


Figure 3: IV curve of this EP.

IV 特性は、従来の濃硫酸+フッ酸 EP 液での特性と類似しており、エッチング、粘性層形成領域(0~4V)、研磨領域(4~13V)、ガス発生領域(13V~)が明瞭に表れている。今回は良好な EP ができる研磨領域内の電圧である 5V、10V で EP を行った。

5V、10V で EP 中の電流密度のログデータを図 4 に示す。

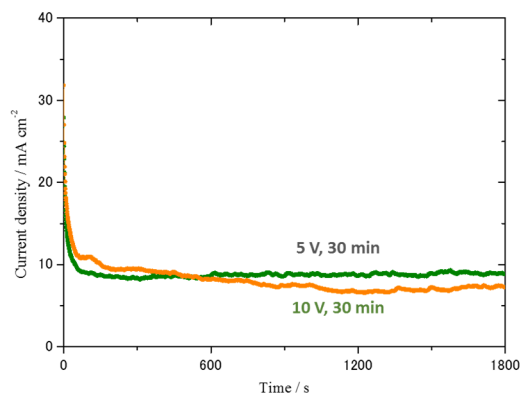


Figure 4: Logged data of current density during this EP.

EP 電流密度は 5V、10V とも 10mA/cm<sup>2</sup> 程度であった。従来 EP 液では、一般的に 20~30 mA/cm<sup>2</sup> 程度流れるため、これに比べて電流密度はやや少なかった。

EP 後の表面観察結果を図 5 に、表面粗さ測定結果、研磨レート確認結果を図 6 に示す。参考のため、研磨前のニオブ表面の状態と比較した。

	ニオブの外観写真	ニオブの金属顕微鏡写真	ニオブのFE-SEM写真
電解研磨 試験前 (#6/0番仕上 り)			
5 V 30 min			
10 V 30 min			

Figure 5: Surface inspection results before and after this EP.

	ニオブの表面粗さ(Ra)	研磨量、研磨レート
電解研磨 試験前 (#6/0番仕上 り)	 Ra = 0.113 μm	
5 V 30 min	 Ra = 0.089 μm	5.0μm (0.17μm/min)
10 V 30 min	 Ra = 0.22 μm	3.6μm (0.12μm/min)

Figure 6: Surface roughness and polishing rate of this EP.

5V、10V とも研磨前の傷が消失している。5V では表面の光沢が見られ、表面粗さも改善しているが、10V では表面に凹凸ができ、表面粗さの改善も見られなかった。研磨レートは従来 EP 液(0.3~0.5 μm/min)に比べて低い結果となった。

今後は、他のパラメーターの最適化を行うとともに、さらにその他の代替薬品(特にフッ化物を含まないもの)の探索を続ける予定である。

### 3. パルス反転電圧によるニオブの EP

フッ酸を用いないニオブの EP としては、パルス反転電圧を使用する方法も提案されている[2-7]。これまでの報告を参考に EP 実験を行った。実験条件を表 2 に、実験セットアップとパルス反転電圧の模式図を図 7 に示す。今回は、3 種類(Al, Ti, Pt coated Ti)のカソードを用いて実験を行った。

Table 2: Conditions of This EP

パラメータ	条件
EP 液	30wt%硫酸
アノード	ニオブ試験片 (Nilaco 99+%) 電解面積 1.13 cm <sup>2</sup>
カソード	Al、Ti、Pt coated Ti
EP 電圧	パルス反転電圧 +3V (2.5msec) -9V (2.5msec) Off time (2.5msec)
EP 時間	30min
水浴温度	20~30°C

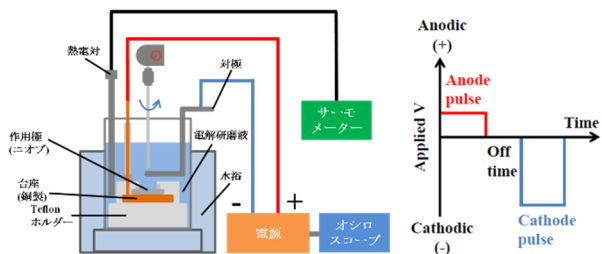


Figure 7: Schematic view of EP setup (left) and pulse reverse voltage (right).

EP 後の表面観察と表面粗さ測定結果を図 8 に、電流、電圧パルス形状と研磨量、研磨レートを図 9 に示す。

対極材料	ニオブの外観写真	ニオブのマイクロスコープ写真	ニオブの表面粗さ(Ra)
電解研磨試験前 (仕上げ無し)			Ra = 0.055 μm
Al			Ra = 0.47 μm
Ti			Ra = 0.038 μm
Pt coated Ti			Ra = 0.068 μm

Figure 8: Surface inspection and surface roughness results before and after this EP.

対極材料	電流電圧波形(+3V、-9V)	研磨量、研磨レート
Al		8.0μm (0.27μm/min)
Ti		7.4μm (0.25μm/min)
Pt coated Ti		23.2μm (0.77μm/min)

Figure 9: Pulse shape and polishing rate of this EP.

いずれのカソードにおいても研磨の進行が見られたが、研磨後表面に光沢は見られなかった。表面粗さは Al カソードを用いた場合が一番大きかった。また、研磨レートは Pt coated Ti が一番大きく、電流波形がカソードにより違っていることが分かった。また、パルス波形と研磨レートの相関より、アノード電流の電荷量が大きいほど研磨レートが大きくなることが考えられる。

次に、アノード、カソード各パルスの電圧に対する電流(電荷量)の関係を調べた。結果を図 10 に示す。

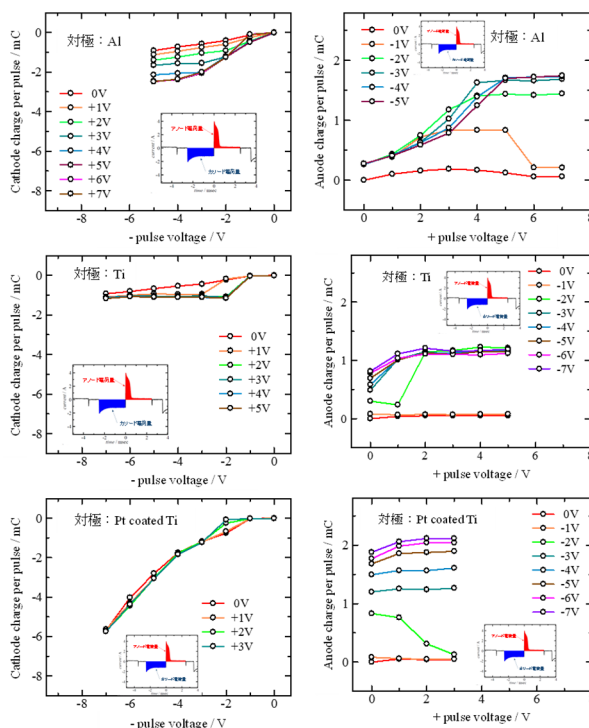


Figure 10: Pulse voltage vs charge (Left: Cathode charge, Right: Anode charge, Upper: Al, Middle: Ti, Lower: Pt coated Ti).

カソードごとに特性に違いがあるのがわかる。それぞれのカソードで研磨量向上に関係すると思われるアノード電荷を多くするためには、Al:  $>+4V$ 、 $<-2V$ 、Ti:  $>+1V$ 、 $<-3V$ 、Pt coated Ti:  $>+0V$ 、 $<-6V$  にすればよいことが分かった。また、Ti は他に比べてアノード電荷が少ないため、研磨レートを大きくできないことが考えられる。

今後は、さらに他の EP 条件 (EP 液、パルス波形など) の見直しを行って研磨レートや研磨後表面の改善を目指すとともに、三電極法を用いて電位を制御した EP を行い、研磨が進行するために必要な条件を探索する予定である。

#### 4. まとめ

従来の濃硫酸+フッ酸に代わる、フッ酸を使用しないニオブ EP 液、EP 手法の開発をスタートした。今回は代替薬品としてメタンスルホン酸+フッ化水素アンモニウム液を用いた直流 EP とパルス反転電圧を用いた EP を行った。

メタンスルホン酸+フッ化水素アンモニウムを用いた直流 EP では、従来 EP 液と同様の IV 特性が得られ、研磨領域電圧での EP にて平坦で光沢のある表面が得られたが、研磨レートが従来 EP と比べて小さかった。

パルス反転電圧を用いた EP では、研磨の進行は確認できたが、表面の光沢は得られなかった。また、カソード材料によって研磨表面や研磨レート、アノード、カソード電荷量に違いがあり、それぞれに最適条件が違うことが分かった。

今後は、良好な研磨後表面や研磨レートを得るための条件出し、他の薬品や電圧波形等の検討、三電極法による電位を制御した EP などを進め、フッ酸を用いないニオブ EP 法の確立を目指す。

#### 参考文献

- [1] 特開 2008-95192
- [2] M.Inman *et al.*, J.Electrochem.Soc., **160** (9), E94-E98 (2013).
- [3] M.Inman *et al.*, SRF2011, Chicago, USA 2011, TUPO012.
- [4] A.M.Rowe *et al.*, SRF2013, Paris, France 2013, TUIOC02.
- [5] M.Inman *et al.*, SRF2015, Whistler, Canada 2015, MOPB101.
- [6] J.Taguchi *et al.*, IPAC16, Busan, Korea 2016, TUPOY055.
- [7] M.Umehara *et al.*, LINAC14, Geneva, Switzerland 2014, THPP107.
- [8] 川村翔磨氏修士論文 平成 28 年度 岩手大学大学院 工学研究科 応用化学・生命工学専攻.
- [9] A.T.Wu *et al.*, Applied Surface Sci., **253**, 3041-3052 (2007).