

## 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)

沢辺元明<sup>#, A)</sup>, 早野仁司<sup>A)</sup>, 渡邊謙<sup>A)</sup>, 山本康史<sup>A)</sup>

Motoaki Sawabe<sup>#, A)</sup>, Hitoshi Hayano<sup>A)</sup>, Ken Watanabe<sup>A)</sup>, Yasuchika Yamamoto

<sup>A)</sup> High Energy Accelerator Research Organization

#### Abstract

Some brown stains were found at inside of niobium (Nb) cavity after Electro-Polishing (EP). Because the performance of the camera for the inspection in a cavity improved, they were found. The similar stains were found also from the inside of Nb cavity which was done EP at other research facilities of foreign country. In order to investigate the cause of this stain, we tried various experiments using the small Nb sample plates. We tried to make the similar stain at first. And we analyzed its chemical elements by XFR. As a result, it was found that the stain was a thin film consisting of fluorine and oxygen. And it was found that the causative agents of the stain were hydrogen fluoride gas and steam generated at coarse washing of EP process. We established the new coarse washing method which prevents a stain from these research findings.

#### 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 2007 年 12 月に竣工し、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、アルミ電極を陰極に直流電圧をかけ電流を流すことにより、空洞内面は陽極酸化され、これがフッ化水素酸により溶解されることで空洞内面が研磨される。研磨量 ( $\mu\text{m}$ ) は積算電流値と浸漬表面積により演算、制御される。

研磨終了後、空洞をベッドごと垂直に立て電解液をリザーブ槽へ戻す。空洞は垂直のまま内部を純水で十分に洗浄し EP 工程は終了となる。

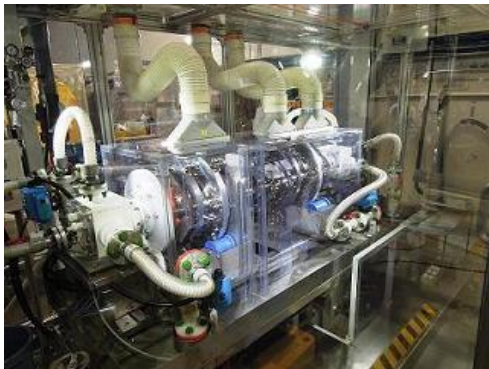


Figure 1: EP bed and 1.3GHz 9cell cavity.

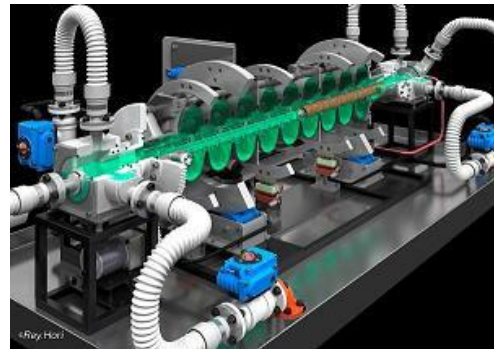


Figure 2: EP image of 1.3GHz 9cell cavity.

#### 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。類似のシミは STF-EP 設備以外の設備で EP された空洞内部においても確認された。そこで、シミの原因究明と防止対策を検討した。

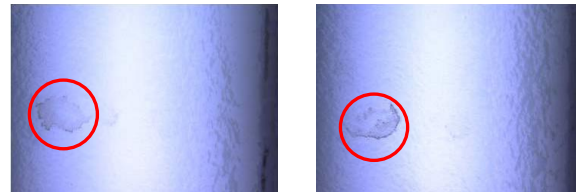


Figure 3: Stains in a cavity after EP.

##### 2.1 EP 液でシミを作る実験

実験方法は化学研磨 (CP) 処理したニオブ板に EP 新液を  $2\mu\text{L}$  滴下し 1 時間放置する。純水で十分に洗浄後、 $50^\circ\text{C}$  で乾燥させシミを観察する。

この実験ではいくつかの試料にシミの発生が見られたが、再現性に乏しかった。(図 4)

<sup>#</sup> motoaki.sawabe@kek.jp

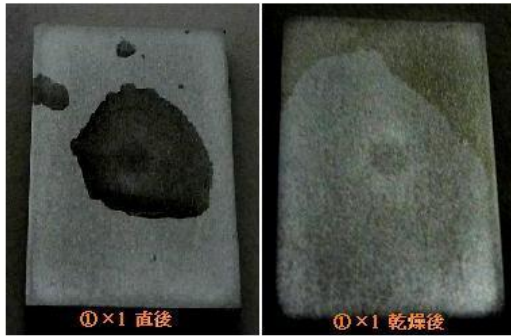


Figure 4: Stain test by new EP electrolyte. Just after dropping (Left) and after drying (Right).

## 2.2 硫酸とフッ化水素酸でシミを作る実験

EP 液の組成である 98%硫酸と 46%フッ化水素酸を使用して同様の実験を行った。

98%硫酸を使用した実験ではシミの発生は全くなかったが、46%フッ化水素酸を使用した実験ではシミが発生した。(図 5)

このことからシミはフッ化水素酸が原因であることがわかった。

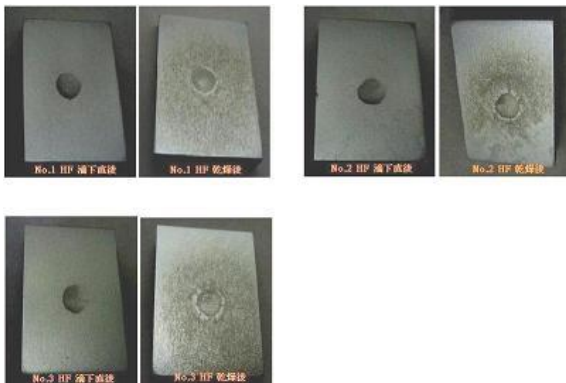


Figure 5: Stain test by 46% Hydrofluoric acid. Just after dropping (Left) and after drying (Right).

## 2.3 シミの元素分析

EP 新液によりシミのできた試料の各点 (図 6) を XRF により元素分析をおこなった。(Dummy は裏面 3 点)

その結果、シミの部分からは酸素、フッ素が検出された。(図 7)

このことから、シミはフッ素を含む酸化膜と考えられた。



Figure 6: Stain sample and XRF points.

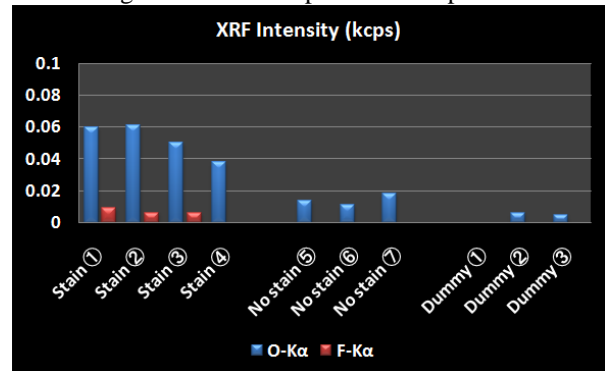


Figure 7: Stains analysis result by XRF.

## 2.4 空気中の酸素とシミの関係

窒素ガスでパージした酸素濃度 0.0%のグローブボックスの中で、46%フッ化水素酸でシミを作る実験を行った。(図 8)

その結果、すべてにシミが発生した。このことから酸化膜中の酸素は空気中の酸素と無関係であることがわかった。

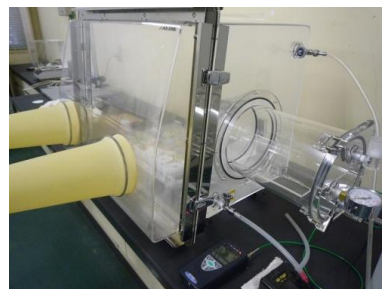


Figure 8: Stain test in the glove box purged air by nitrogen gas.

## 2.5 空気中の水分 (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 9)

水分 (湿度) を与えると鮮明なシミが現れた。(図 10) このことからシミは水分 (湿度) に依存していることがわかった。



Figure 9: Stain test of humidity

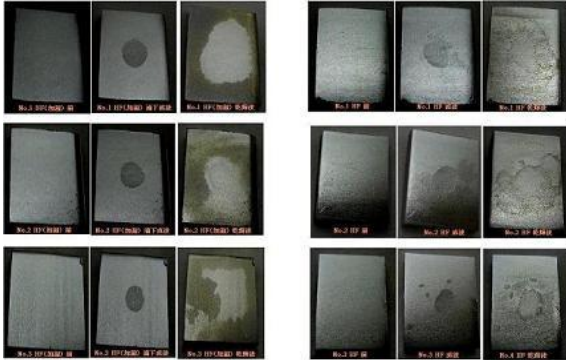


Figure 10: Humidity(Left) and room(Right)

### 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。(図 11) 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。

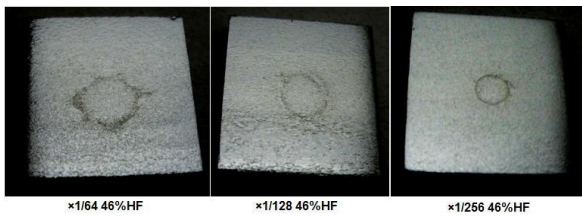


Figure 11: Stain test of HF concentration

## 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・拡散状況が分かる。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。それらのことから、以下のようなシミを防止する一次洗浄方法を考え、実処理試験を行った。

### 3.1 従来の洗浄方法

従来の一次洗浄方法は給水と排水を交互に繰り返す工程であり、給排水時間ならびに総洗浄時間を任意に設定する。(図 12/13)

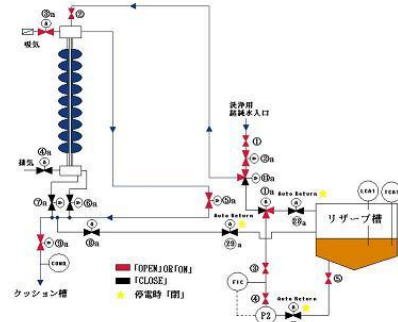


Figure 12: The pure water supply process flow diagram of washing water. Usually, it is 600 seconds. The top is #1 cell.

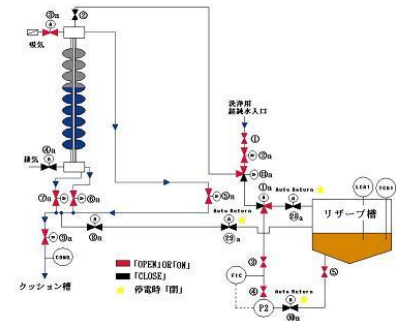


Figure 13: Drainage (180sec). The top is #1 cell.

### 3.2 満水洗浄と空洞の振動

自動排水弁の上流に手動弁を取り付け、その開度により排水量を調整し、空洞内を一定時間満水に保ちながら洗浄する。この間、振動機(図 14)により空洞に振動を与え洗浄効果をあげる。

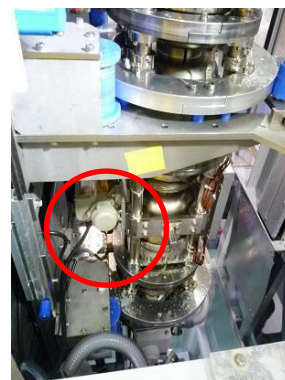


Figure 14: Cavity and vibrator

### 3.2 洗浄水量の増加

空洞下部に洗浄水給水ラインを設け、一定時間、純水と超純水の双方をながして洗浄水量を増加し洗浄する。また、空洞内の攪拌効果もあげる。

(図 15)



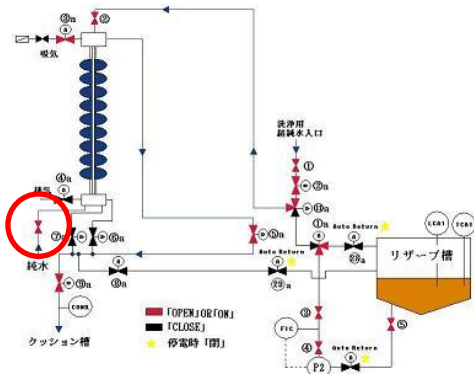


Figure 15: Addition of washing line. The top is #1 cell.

### 3.3 空洞を回転させての洗浄

この方法は空洞に回転を与え攪拌効果により洗浄効果をもつ方法である。空洞を水平にし 5rpm 回転で洗浄水量を増加させ一定時間洗浄する。(図 16)

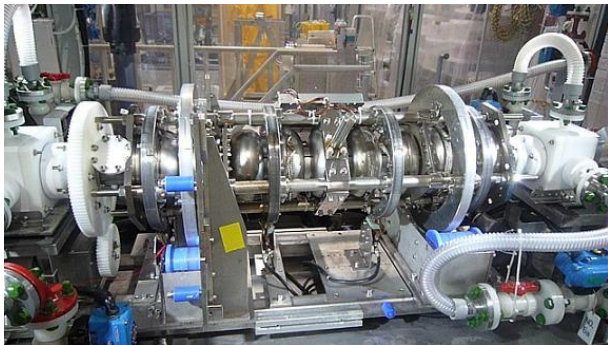


Figure 16: Horizontally rotary washing. The left is #1cell.

### 3.4 実処理試験の結果

実験に使用した空洞内面を検査シミのつき方を観察した。(表 1)

水量増加+滴水+振動で好結果が得られた。

Table 1: Result of washing test

洗浄方法	シミの状態、他	評価
通常の洗浄方法	Cell, Iris 共に濃いシミ多数有。	
滴水+ 振動	#1cell, #0 #1, #1 #2, #9#10 Iris に薄いシミ有。他の Cell, Iris にしみ無。上部にシミが多いのは滴水時の水面の置換が悪いのが原因か?	○
水量増加	#1, #8cell, #0#1, #1#2 Iris に濃いシミ有。Iris は全般にシミが多い。水量を増加しただけでは洗浄効果がうすい。	
水量増加 + 滴水 + 振動	#1cell に薄いシミ。他は無。	◎
水量増加 + 回転	#9cell に濃いシミ有。他の部分にシミ無。水流の関係か?	

## 4. まとめ

実処理試験結果から、現在では水量増加+滴水+振動による一次洗浄方法を採用している。この洗浄方法を採用した直後に連続して 2 本の 1.3Ghz 9cell 空洞で ILC spec を達成できた。(図 17)

それ以後様々な EP 処理工程の改善を行い、現在では安定した性能が出ている。(図 18)

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。

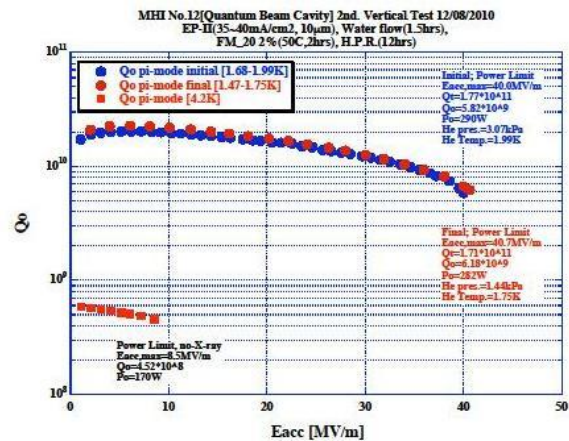


Figure 17: MHI9cell#12 VT result (Dec.08,2010)

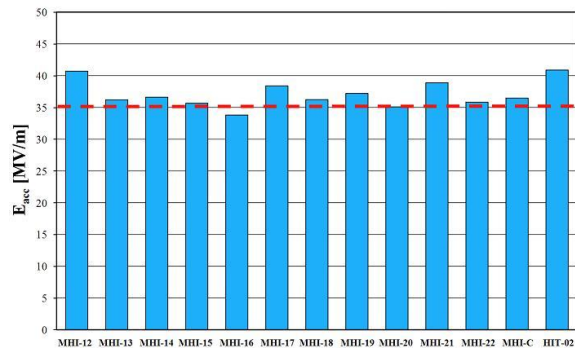


Figure 18: Summary of maximum accelerating gradient of 1.3GHz 9cell cavities.

## 参考文献

- [1] Y.Funahashi, et al., “KEK 電解研磨設備の概要”, Proceedings of the 8th KEK Mech. work shop in Japan, Tsukuba, Apr. 13, 2007
- [2] Y.Funahashi, et al., “KEK 電解研磨設備の立ち上げ”, Proceedings of the 9th KEK Mech. work shop in Japan, Tsukuba, Apr. 14, 2008
- [3] M.Swabe, et al., “KEK STF-EP 設備の改善”, Proceedings of the 12th KEK Mech. work shop in Japan, Tsukuba, Jun. 3, 2011
- [4] Y.Yamamoto, et al., “KEK における ILC のための超伝導空洞開発の歴史と現状”, Proceedings of the 68th The Physical Society of Japan, Hiroshima, Mar. 27, 2013