

## フッ酸を用いないニオブ電解研磨法の探索(2)

### SEARCH OF NIOBIUM ELECTROPOLISHING METHOD WITHOUT HYDROFLUORIC ACID (2)

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>, 白取 凌<sup>C)</sup>  
Keisuke Nii<sup>#,A)</sup>, Yoshiaki Ida<sup>A)</sup>, Hideaki Monjushiro<sup>B)</sup>, Hitoshi Yashiro<sup>C)</sup>, Ryo Shiratori<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

Marui Galvanizing Co. Ltd., KEK, and Iwate University are conducting research and development of highly safe niobium electropolishing (EP) solutions and EP methods that replace conventional concentrated sulfuric acid and hydrofluoric acid. We have reported the results of direct current EP using methanesulfonic acid and ammonium fluoride and EP using pulse inversion voltage. This time, we conducted DC EP using acids other than methanesulfonic acid, and pulse inversion voltage EP experiments using the three-electrode method. In direct current EP, niobium polishing was confirmed in direct current EP using glycolic acid. With the pulse inversion voltage EP, the pulse shape, the polishing amount, and the polishing state were evaluated after the niobium potential was determined by the three-electrode method.

#### 1. はじめに

International linear collider (ILC) の誘致、建設を進めるためには、コストダウンが非常に重要となる。特に約8000本必要となるニオブ加速空洞の製造コストダウンが重要視されている。ニオブ加速空洞は性能向上のため内面に電解研磨(EP)処理が施される。現在は濃硫酸(98%)とフッ酸(45~55%)の混合液(体積比9:1)が使われているが、これらの薬品は毒物、劇物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。安全性の向上や製造のコストダウン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いる。

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法の開発を行っており、これまでにメタンスルホン酸とフッ化アンモニウムを用いたEPやパルス反転電圧を用いたEP(パルスEP)の研磨検証実験結果を報告した[1]。今回、グリコール酸を用いたEP実験と、三電極法を用いたパルスEPのカソード、アノード電位依存性を確認したので報告する。

#### 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( $\text{NH}_4\text{HF}$ )を用いた実験を行った。その結果、IV特性でプラトー領域が見られ、研磨表面の粗さや光沢の改善も見られたが、研磨レートがやや遅いという結果であった[1, 2]。今回はこれらに変えてグリコール酸( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ )と酸性フッ化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )を用いたニオブ電解研磨の確認を行った。実験条件を表1に

示す。また、実験に用いた薬品、電極等を図1に示す。

Table 1: Conditions This EP

パラメータ	条件
EP液	70wt%グリコール酸水溶液 300 mL +酸性フッ化水素アンモニウム 15 g
アノード	ニオブ試験片(1.4×1.2 cm)
カソード	ニオブ板(3.2×3.2 cm)
EP電圧	15 V, 25 V
EP液温度	~5 °C, ~20 °C, ~50 °C
EP時間	30m, 1h, 1.5h

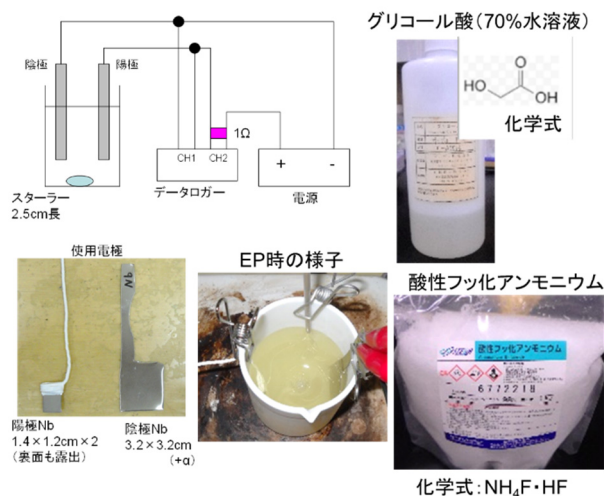


Figure 1: Photos and Schematic of setup, electrolyte, electrode, state of experiment.

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

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。各条件でのIV特性の結果を図2に示す(縦軸はグラフ形状が見やすいように各々異なっているのに注意)。

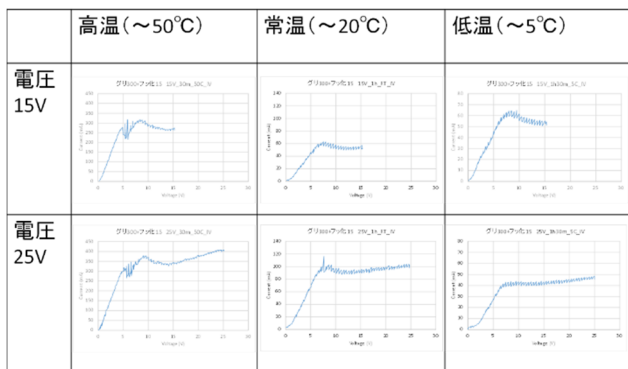


Figure 2: IV curves of each condition.

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、いずれの条件においても7~10V以上でプラトー領域(研磨領域)が現れている。これにより、本EP液でも従来液と同様にEPが進むと考えられる。

EP時の研磨時間、電流密度、研磨量、研磨レートを図3に示す。~20°C(常温)での研磨レートは従来EP液(0.32 μm/min)とほぼ同様であった。また温度が高いほど、電圧が高いほど電流密度が大きくなり、研磨レートも大きくなる傾向も従来液と同様に見られた。特に温度が50°Cになると研磨レートが極端に大きくなっている。

	高温 (~50°C)	常温 (~20°C)	低温 (~5°C)
電圧 15V	研磨時間: 30min 電流密度: ~100mA/cm <sup>2</sup> 研磨量: 38.9μm 研磨レート: 1.30μm/min	研磨時間: 1hour 電流密度: ~20mA/cm <sup>2</sup> 研磨量: 12.8μm 研磨レート: 0.21μm/min	研磨時間: 1.5hour 電流密度: ~10mA/cm <sup>2</sup> 研磨量: 12.8μm 研磨レート: 0.14μm/min
電圧 25V	研磨時間: 30min 電流密度: ~150mA/cm <sup>2</sup> 研磨量: 60.1μm 研磨レート: 2.00μm/min	研磨時間: 1hour 電流密度: ~35mA/cm <sup>2</sup> 研磨量: 25.7μm 研磨レート: 0.43μm/min	研磨時間: 1.5hour 電流密度: ~12mA/cm <sup>2</sup> 研磨量: 15.2μm 研磨レート: 0.17μm/min

Figure 3: EP time, current density, removal thickness and removal rate of each condition.

研磨後の外観表面とSEM観察(×500)の結果を図4、図5にそれぞれに示す。全体的に高温、高電圧のほうが表面の光沢が増加する傾向が見られたが、従来液を使った時ほどの光沢は出ていなかった。表面SEM観察では、全体的に細かい凹凸の模様が見られたが、高温、高電圧ではやや改善されていた。尚、従来液でEPした表面に見られる結晶粒の模様は見られなかった。

今回実験したEP液、EP条件ではニオブ研磨の進行は確認できたが、従来EPほどの研磨品質は得られなかった。今後は液の組成依存性や添加物のなどの確認を行い、研磨品質の向上を目指すとともに、他の薬品の可能性も積極的に探っていく。

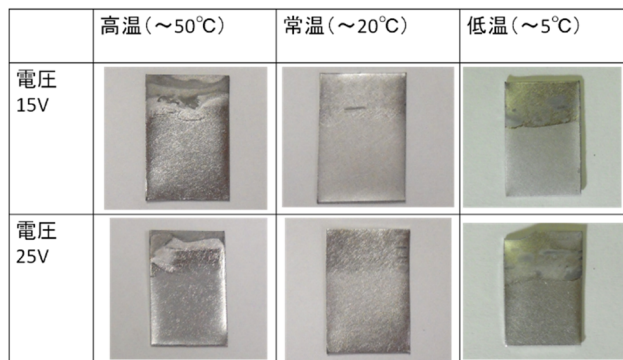


Figure 4: Surface inspection results of each condition.

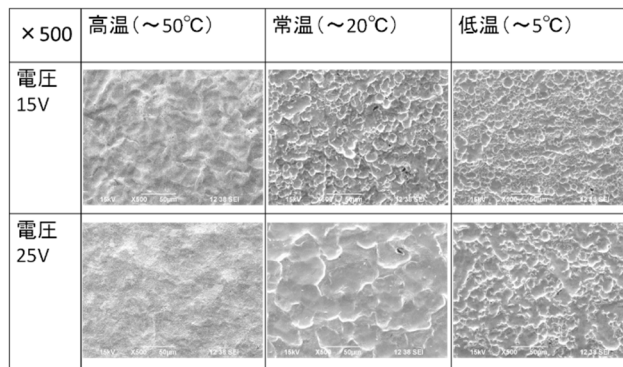


Figure 5: SEM images of each condition.

### 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のテストをこれまでにに行った。そこでは対極材料やアノード、カソード電位に対する電荷量の確認などを二極法で行った[1, 2]。

そこで今回はニオブの電解研磨挙動を詳細に検討するため、三電極法を用いて研磨が進行するためのパルス電位条件を確認した[3]。実験のセットアップとパルス反転電圧の形状を図6、図7にそれぞれに示す。研磨面積は約1.1 cm<sup>2</sup>、対極はPt被覆Ti、EP液は30wt%硫酸、参照電極はAg/AgCl/KCl(sat.)を用いた。パルス幅はアノード、カソードも2 msで固定し、0 Vの休止時間1 msを入れた。

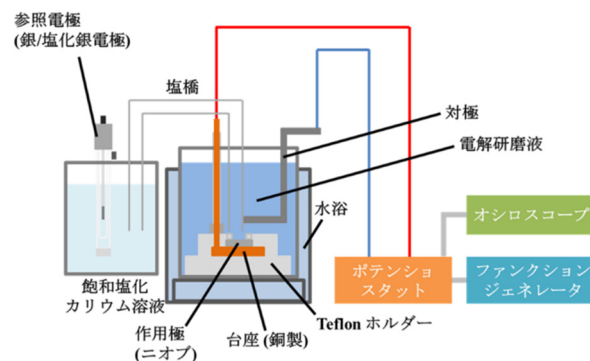


Figure 6: Schematic view of pulse EP setup.

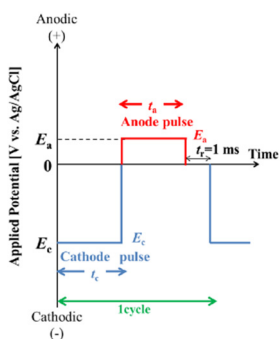


Figure 7: Schematic view of shape.

アノード電位 ( $E_a$ ) を  $0 \sim +6$  V、カソード電位 ( $E_c$ ) を  $-6 \sim 0$  V で変化させた場合のアノード、カソード電流の波形と電荷量、研磨量の確認を行った。波形の例として、 $E_a = 3$  V で  $E_c$  を変化させた波形を図 8、 $E_a = 5$  V の場合を図 9 に示す。

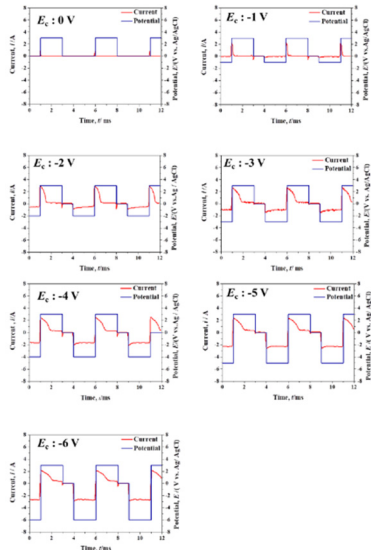


Figure 8: Pulse shape at  $E_a = 3$  V.

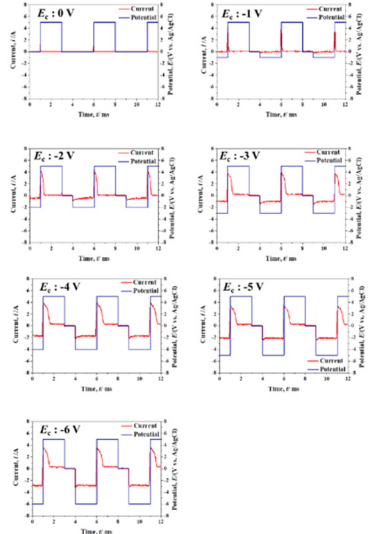


Figure 9: Pulse shape at  $E_a = 5$  V.

いずれの場合においても、カソード電位を変化させることにより、アノード電流波形が変化していることがわかる。カソード電位が大きくなると、アノード電流ピークの幅が大きくなるとともにカソード電流が増加する傾向がある。また、アノード電位が大きくなると、カソード電位によりアノード電流ピークの幅が変化するが、カソード電流は変化しない。これらの波形より、各電位条件でのアノード電荷量、カソード電荷量、研磨量(重量減少量)をまとめたグラフを図 10 に示す。また、各条件で研磨したサンプルの表面 SEM 観察結果を図 11 に示す。

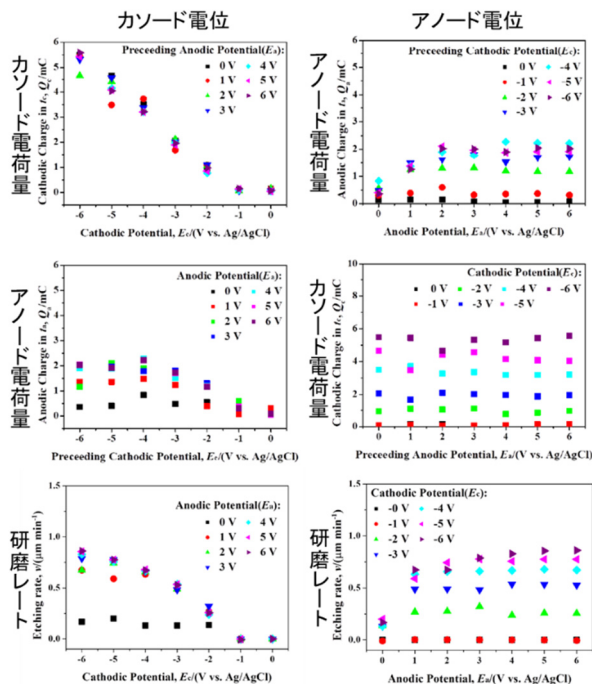


Figure 10: Pulse potential vs charge and removal rate (Left: Cathode charge, Right: Anode charge).

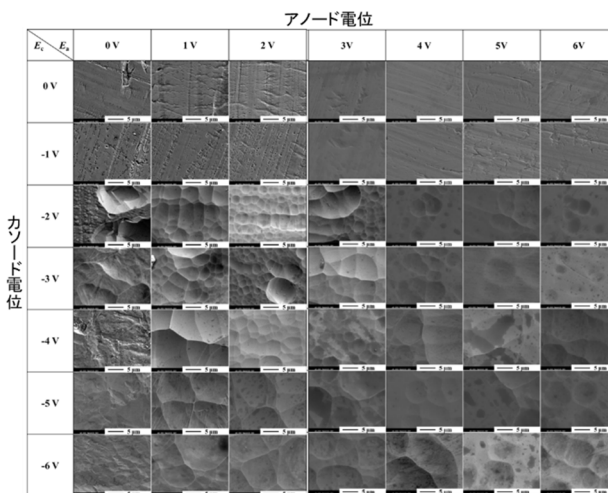


Figure 11: SEM images of each cathode and anode potential.

まずカソード電位の影響については、カソード電位が大きくなるにしたがってカソード電荷量も増大するが、アノード電荷量の変化は小さく、カソード電位が大きくなる



にしたがって大きくなるが、-4 V 付近で飽和している。研磨レートについては、アノード電位 0 V 以外はカソード電位が大きくなるほど研磨レートが大きくなっている。アノード電位の影響については、アノード電位が+2 V 以上ではアノード電荷量にはほぼ影響せず(ピークの形状には影響している)、カソード電荷量にもほぼ影響しない。研磨レートも+2 V 以上ではほぼ一定となっていた。研磨の進行については、アノード電流が表面の酸化膜の形成、カソード電流が酸化膜の除去にかかわっていると考えられているが、今回はこれを裏付けるような結果となった。

研磨後の表面状態は、カソード電位+1 ~ +2 V ではほとんど研磨が進んでいない状態で初期状態(アノード、カソードとも 0 V)から大きく変化していない。それ以外の条件では、大きさや形状に多少差があるものの、ほぼすべてにおいて気泡跡のような丸い凹凸が見られており、表面は平坦にはなっていない。また、従来液での EP の時のような結晶粒も見られていない。外観でも光沢が出ていないため、表面状態については改善が必要である。

その他のパラメータとしてはアノード、カソードパルス幅の研磨状態に及ぼす影響の評価なども行っている[3, 4]。今後は、表面の平坦化、光沢化を目指してさらに条件、波形などの確認を行うとともに、大きな面積の研磨を行った場合の効果を確認する予定である。

#### 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 手法開発のための実験を行った。今回は代替薬品としてグリコール酸+酸性フッ化水素アンモニウム液を用いた EP と三電極法にてパルス反転電圧を用いた EP を行った。

グリコール酸+酸性フッ化水素アンモニウムを用いた EP では、従来 EP 液と同様の IV 特性が得られ、従来液と同等の研磨レートも得られたが、表面がやや粗く、従来通りの光沢が得られなかった。

三電極法でのパルス反転電圧を用いた EP では、カソード、アノード電位を変えた時のカソード、アノード電荷量と研磨レートを確認した。表面は気泡跡のようなものが見られ、平坦にはならず光沢はでていなかった。

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などを行う。また、今回はすべてニオブ小片での実験であったが、さらに大きな形状のニオブを用いた実験やニオブ単セル空洞での EP 実験を行っていきたい。

#### 参考文献

- [1] 仁井啓介他, “フッ酸を用いないニオブ電解研磨法の探索” 第 14 回日本加速器学会年会、札幌市 2017 TUP038.
- [2] 川村翔磨氏修士論文, “ILC 用ニオブ加速空洞の電解研磨に関する研究” 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.
- [3] 白取凌氏修士論文, “ILC に向けたニオブ加速空洞の電解研磨技術開発” 平成 30 年度 岩手大学大学院 総合科学研究科 理工学専攻 物質化学コース.
- [4] 八代仁他, “パルス電位制御による硫酸溶液中におけるニオブの電解研磨” 材料と環境, 68, 148-151 (2019).