

超伝導空洞の表面処理： 電解研磨



加速器研究施設

応用超伝導加速器センター

後藤 剛喜



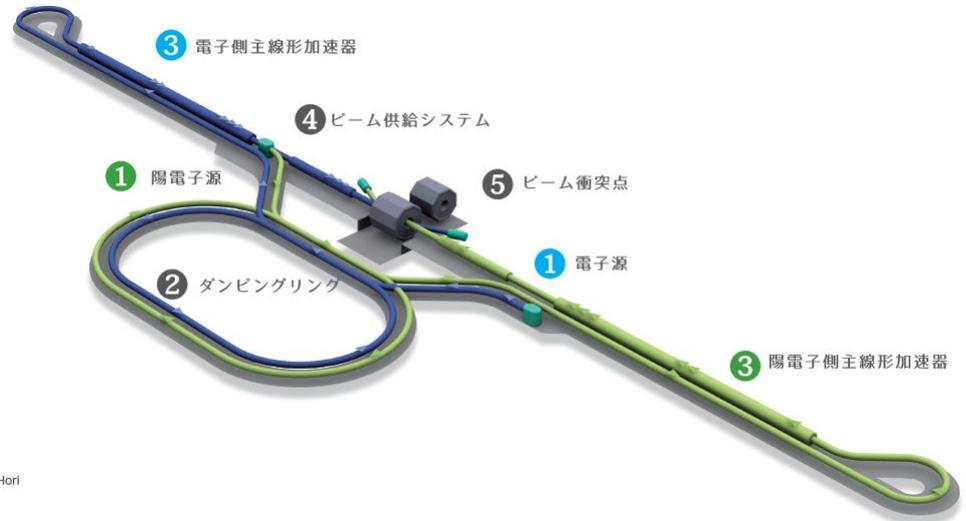
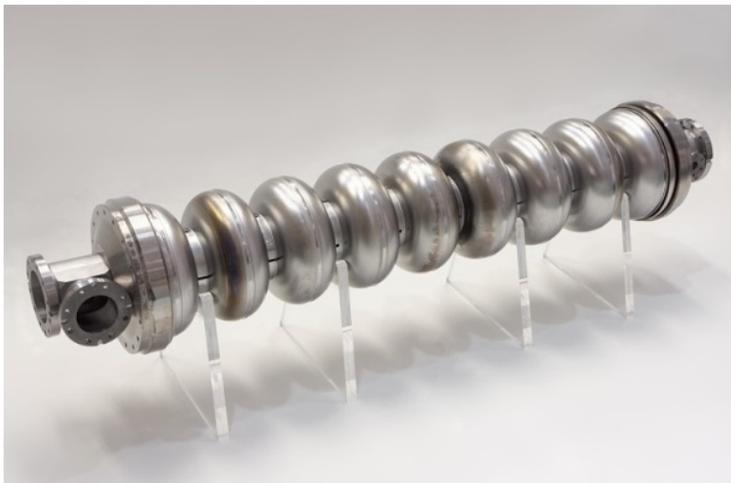
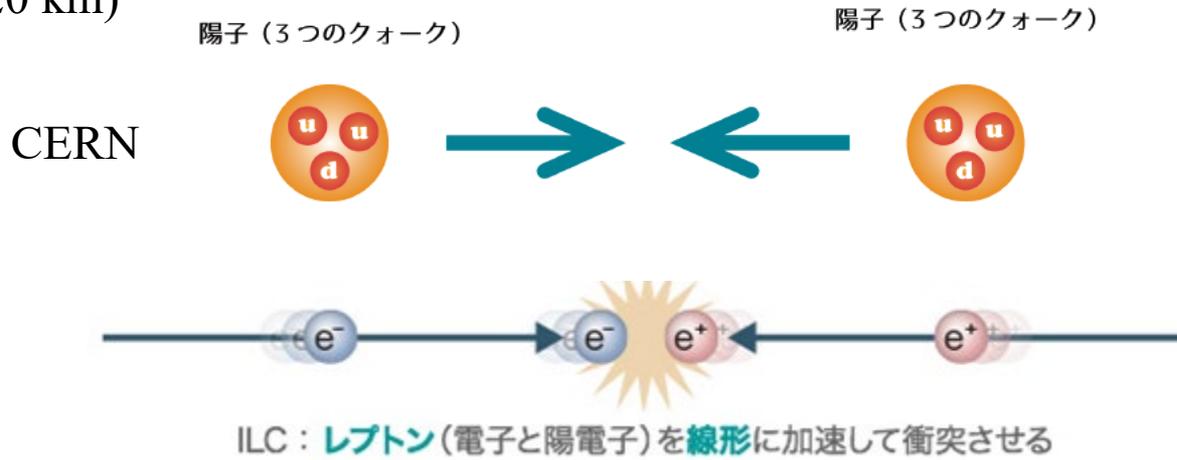
目次

目的: Nb空洞の電解研磨処理を可能な限り分子論的に説明

- なぜNb空洞の表面処理に電解研磨(electropolishing, EP)が必要なのか?
 - EPと他の研磨法(機械研磨, 化学研磨)との違い
 - Nb材のEPと電極反応
 - 9セルNb空洞で処理を行うためのEP設備
-
- EPの原理
 - EPの実験パラメーターの決め方
 - EPの電流-時間信号の同期現象
 - EP処理後の空洞の洗浄

緒言

- 国際リニアコライダー(ILC)計画では**250 GeV(ヒッグス工場)**まで電子・反電子を加速するために、9cellの超伝導Nb空洞(マイクロ波: 1.3 GHz, 加速電場勾配 (31.5 MV/m \pm 20%), Q値 (10^{10}))が \sim 8,000個, 製造する. (距離にして \sim 20 km)

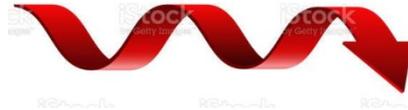


空洞の表面は平滑でなくてはならない

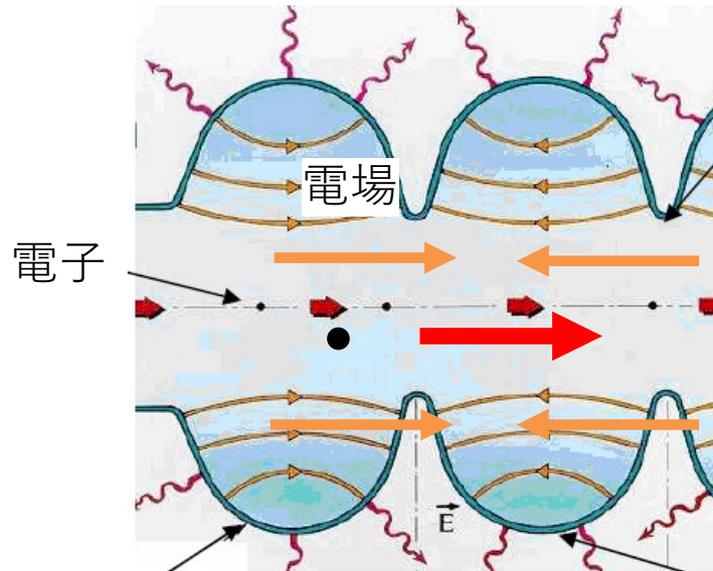
マイクロ波

1.3 GHz (1.3×10^9 回/秒),

$\lambda = 23$ cm



マイクロ波で誘起された電場の静電力で加速

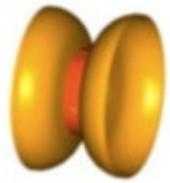


2003 F. Eozénou

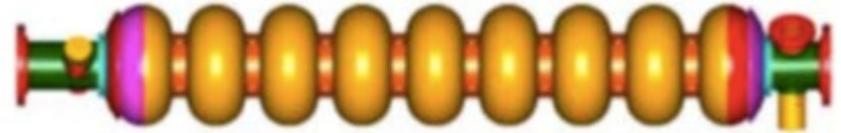
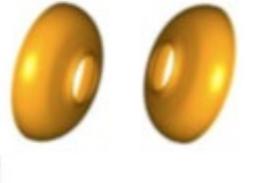
>> 電子・陽電子を効率良く加速させるには、均一で綺麗な表面が必要。
(面精度が良い，微細構造がない)

ダンベル 8組 (部品32個)

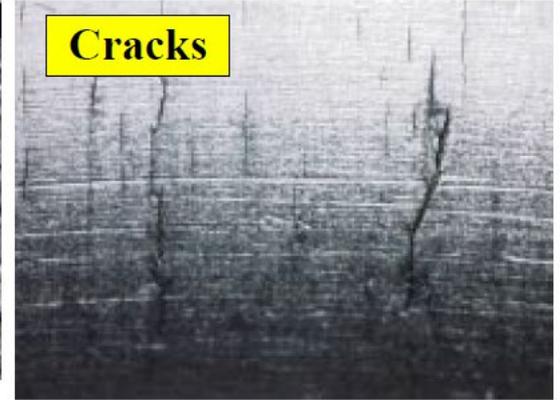
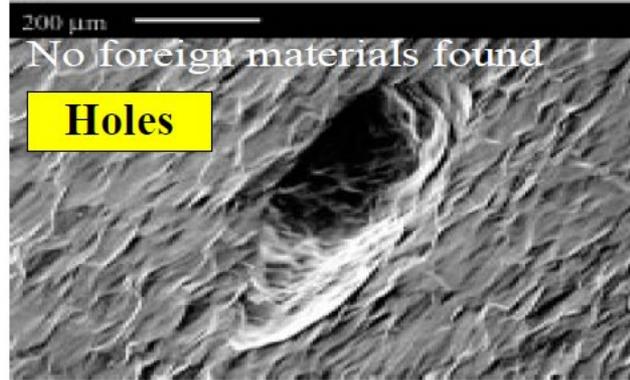
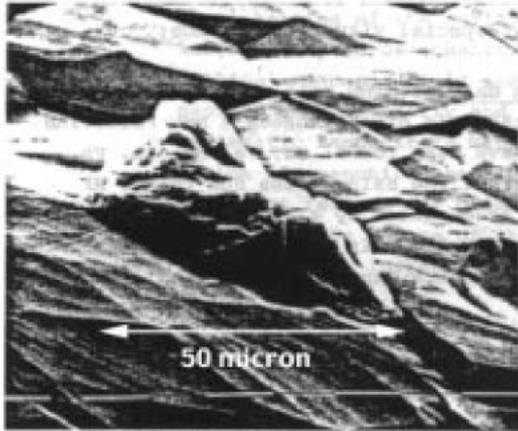
電子ビーム溶接



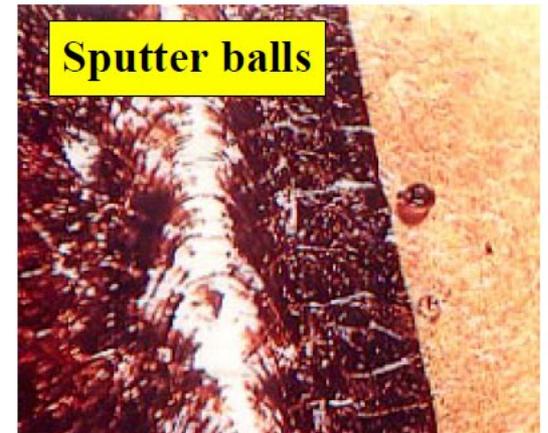
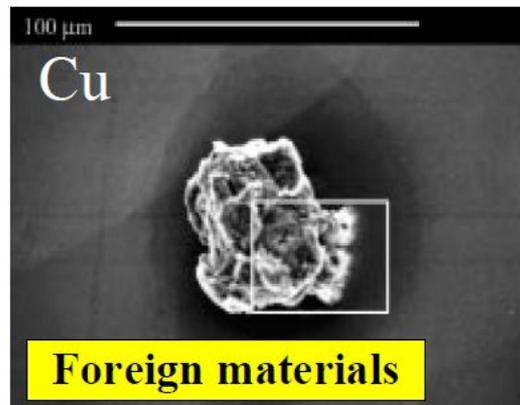
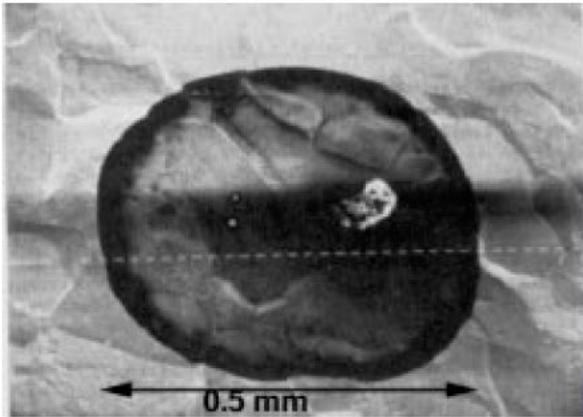
EBW24ヶ所



表面の欠陥

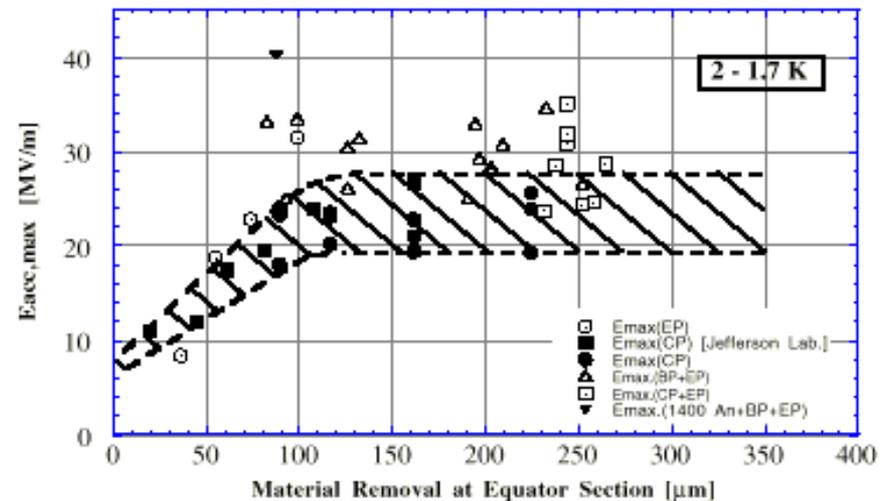
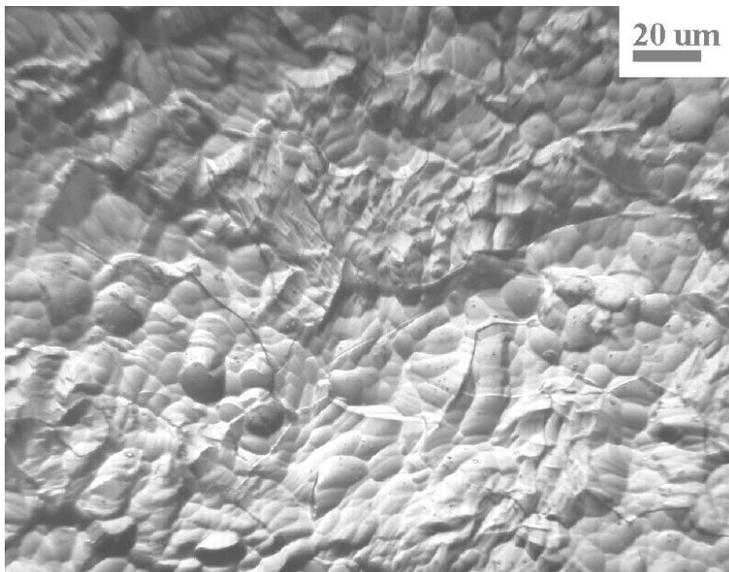


Surface defects, holes can also cause TB



機械研磨によるダメージ層

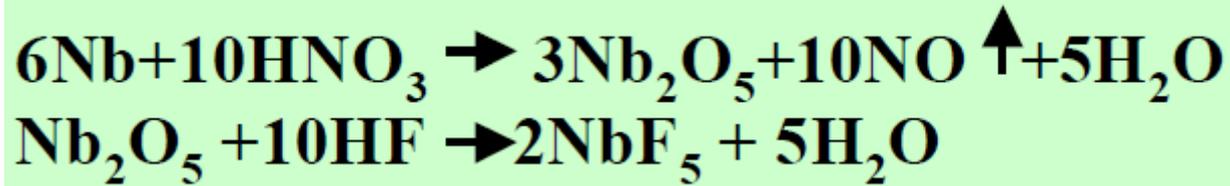
- 溶接痕，穴等の表面構造の除去のために，機械研磨が必要
 - しかし，機械研磨後にはNb表面の結晶構造の歪み，破壊が起きる
- >> ダメージ層(表面から~100 μm)を除去しないとマイクロ波共振性能がでない.



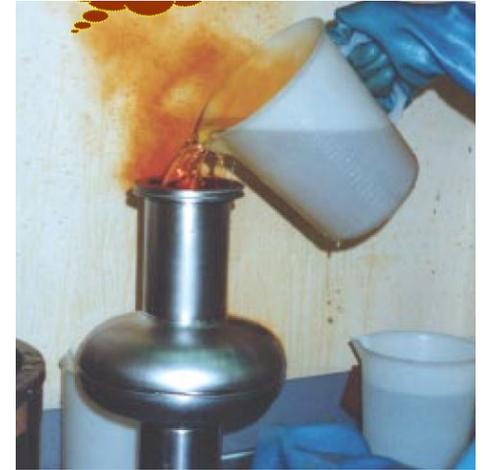
K. saito

化学研磨: 非接触な研磨

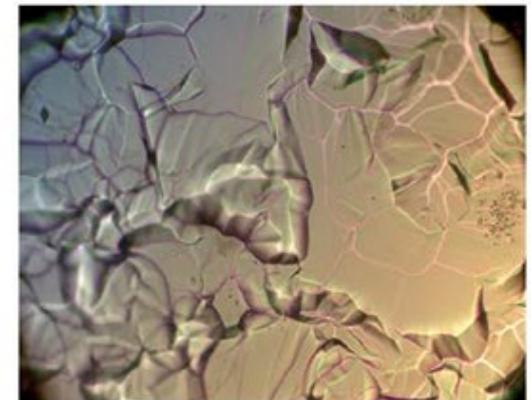
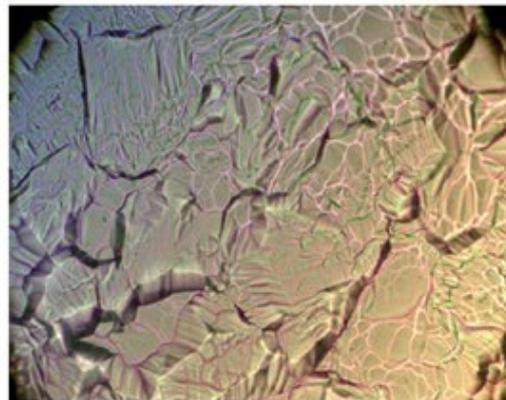
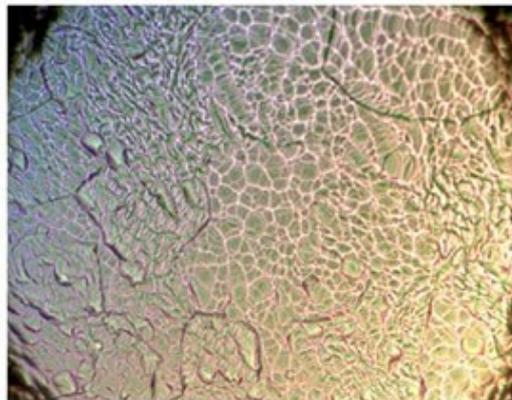
HF (46wt%), HNO₃ (65wt%), H₃PO₄ (85wt%) = 1:1:1 or 1:1:2

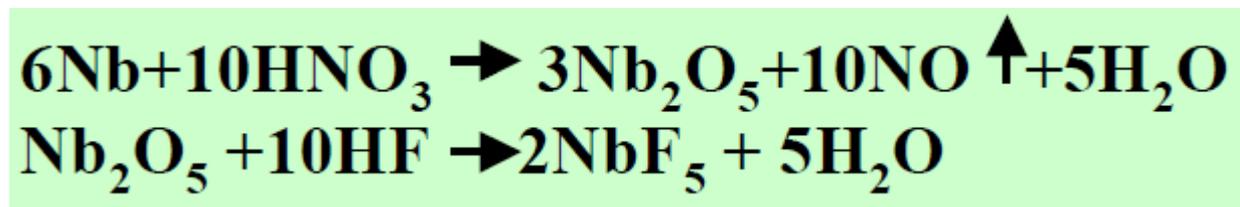


利点: 速い, 非接触, 作業が単純
欠点: 結晶面ごとで反応速度が異なるので,
多結晶では粒界で表面が凸凹になる。



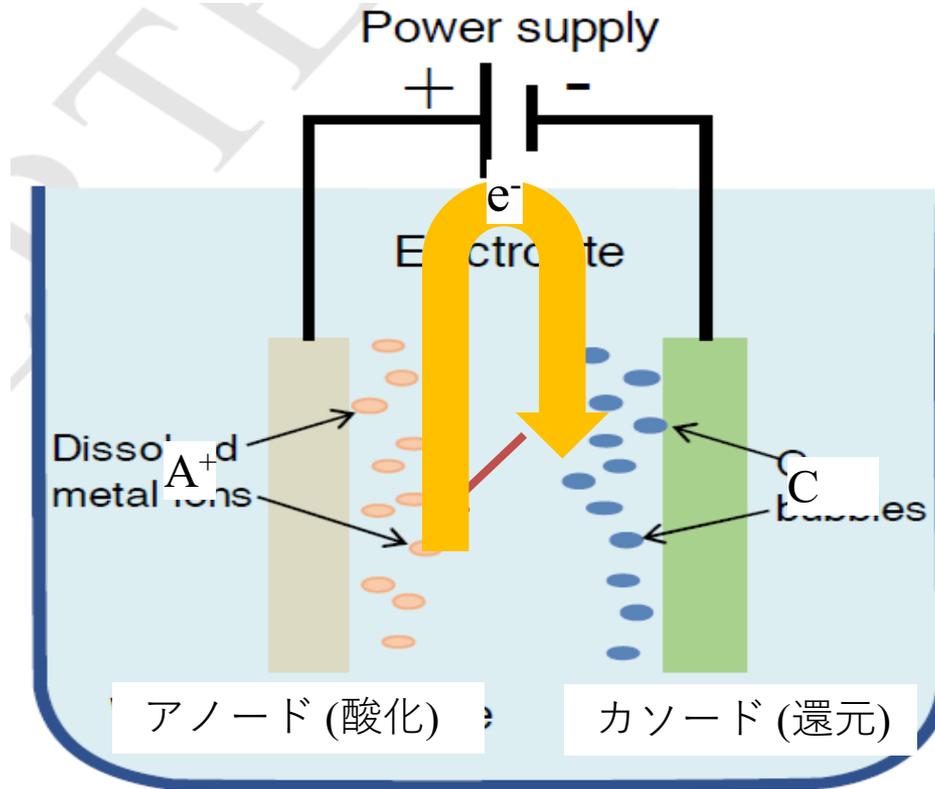
時間





電解研磨 (EP): 電極反応による金属表面の研磨法

- 非接触で結晶の粒界があまり浮き出てこない研磨法

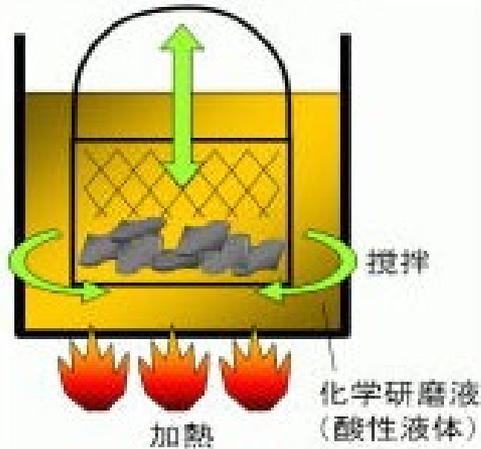


アノード (酸化): $A(s) \rightarrow A^{n+}(l) + ne^{-}$ 電子を失う

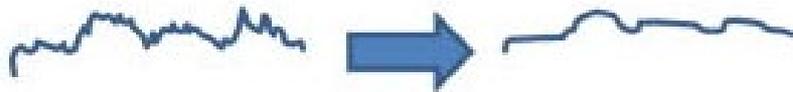
カソード (還元): $C^{n+}(l) + ne^{-} \rightarrow C(s)$ 電子を得る

CPとEPの違い

化学研磨処理 (CP)



化学研磨で得られる平滑



- 利点: 速い, 複雑な形状, 複数の試料の多量の同時処理, 作業が単純
- 欠点: 表面の均等な研磨で粗さが改善されない, 多結晶試料だと結晶面ごとで反応速度が異なるので, 表面が凸凹になる.

電解研磨処理 (EP)

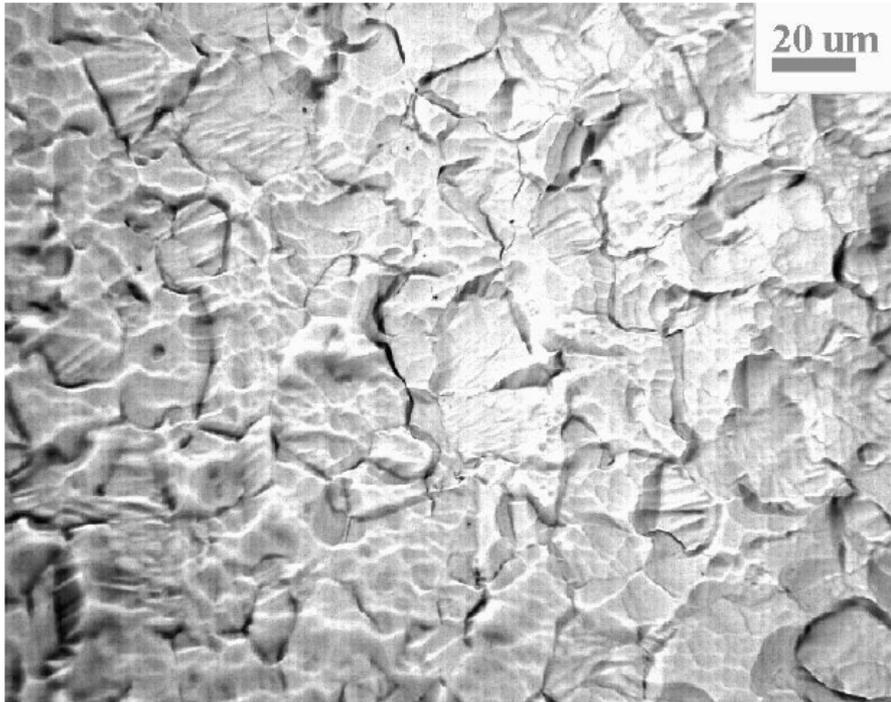


電解研磨で得られる平滑

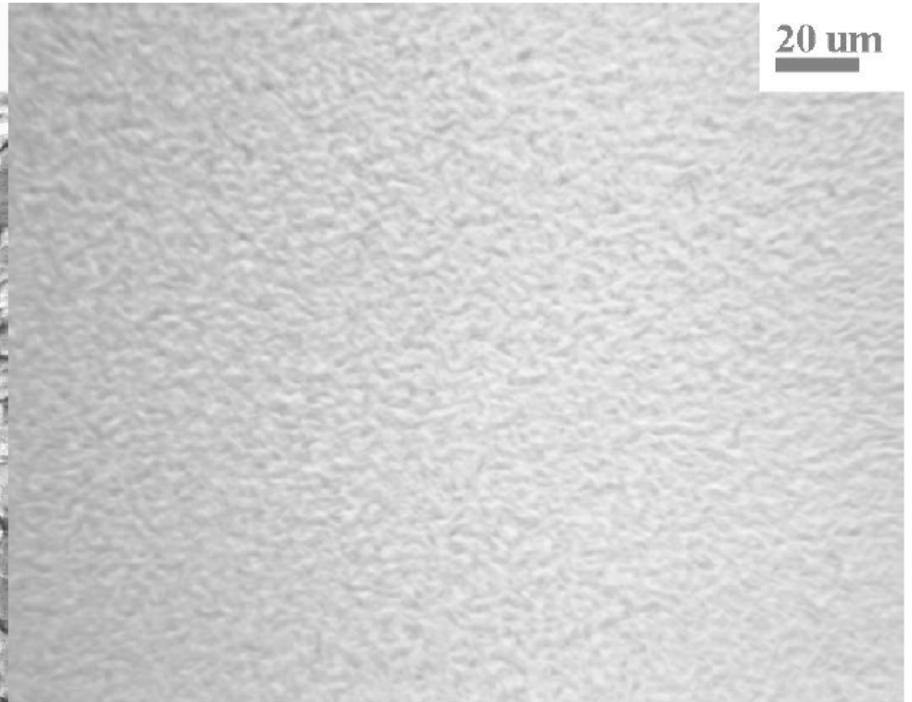


- 利点: 尖った所(凸)が優先的に削れるので, 面精度が良い(多結晶表面にも適応可能). 研磨量が制御可能.
- 欠点: 1回に一つの試料, 作業が煩雑.

化学研磨



電解研磨



2015 J. Mammosser

電解研磨 (EP): 電極反応による金属表面の研磨法

- 複雑な形状の研磨も可能
 - 陽極酸化で金属表面の酸化膜の膜厚を制御できる表面加工法
- >> 金属酸化膜形成(不動態)で腐食に強く, 傷が付きにくい

細かい構造



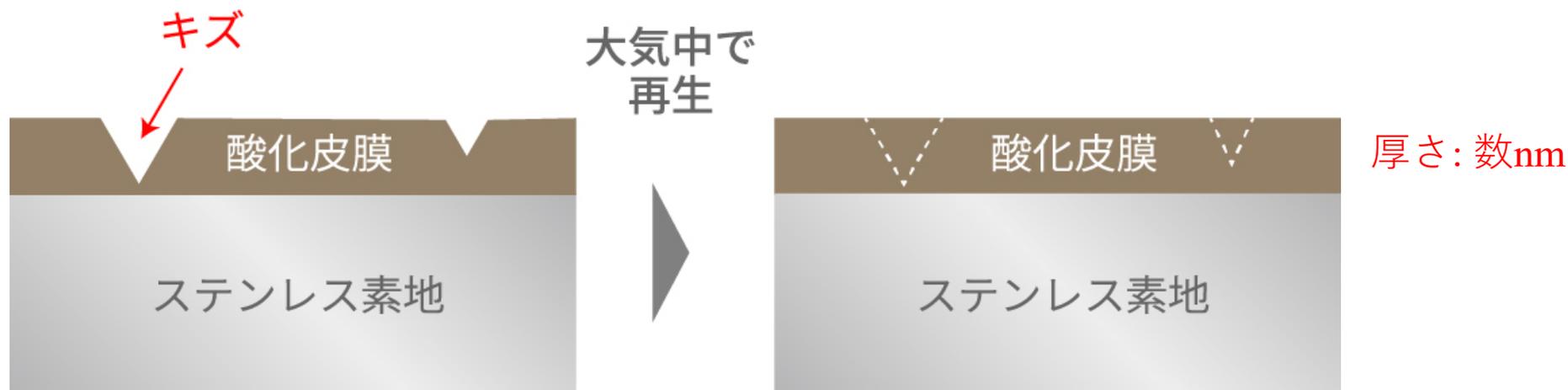
大きなワーク



https://www.marlinwire.com/hs-fs/hubfs/blog-files_Photos/electropolishing_vs_non-finished_screws.jpg?width=300&name=electropolishing_vs_non-finished_screws.jpg
<https://www.zeta.com/en/0uploads/bilder1015.jpg>

金属酸化膜: 不動態膜

- 金属酸化膜形成(不動態)で腐食に強く, 傷が付きにくい



https://www.abel-s.co.jp/blog/wp-content/themes/abel_2020/img/stainless/img1.jpg

Nb材の陽極酸化: 酸化膜厚を変えると光干渉で様々な色

doi: 10.11370/isj.58.28

Applied Voltage(V)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Film Thickness(nm)	0	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250
Color development state of niobium plate											

研磨量の制御

- 電流はアノードからカソード電極への電荷移動の速度，電極反応速度に比例。
>> EPの研磨量は電流値に(大体)比例する。

$$m \propto Q$$

Faraday's lawより

研磨質量:

$$m = \frac{MIt}{nF} [g]$$

研磨体積:

$$V = \frac{MIt}{nF\rho} [mm^3]$$

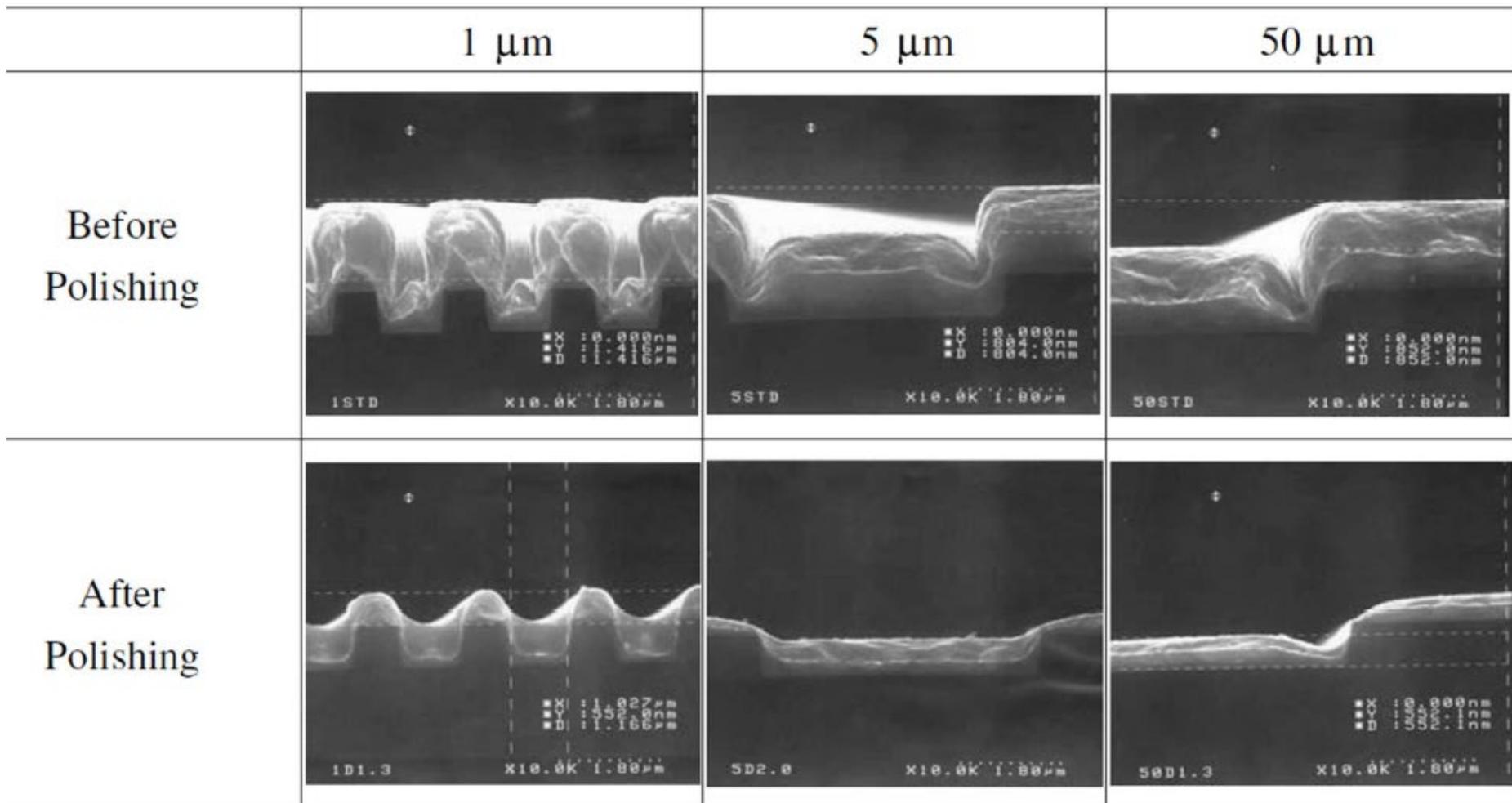
m : 研磨質量, Q : 電荷移動量
 M : モル質量, I : 電流, t : 時間
 n : 電荷数, F : Faraday定数
 ρ : 密度

変数: 時間, 電流

>> 反応時間と電流値で容易に研磨長を制御可能。

積算電流値で研磨長を制御

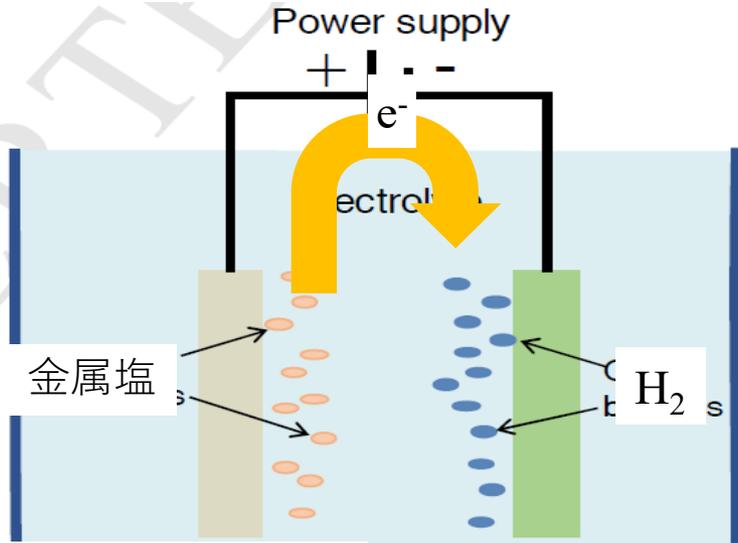
SEM 断面プロフィール (銅)



2002 J. Wang, et al.

Nb材の電解研磨 (EP):

- 非接触で結晶の粒界が浮き出てこない研磨法



Nb: アノード (酸化)

Al: カソード (還元)

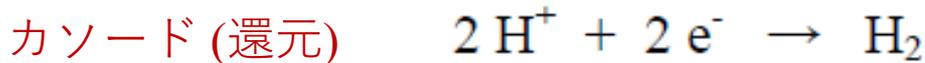
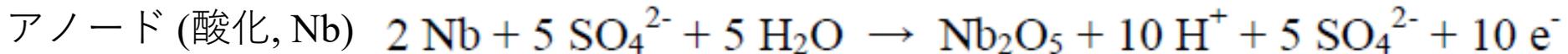
電解溶液

フッ化水素酸 : 濃硫酸 = 1 : 9 (体積比)
(非常に危険)

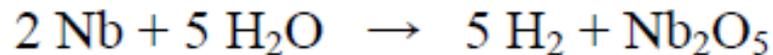
>> HF: Nb酸化膜の溶解

>> H₂SO₄: 酸化膜の水酸基化と触媒

主反応



正味の電子移動反応



HFによる溶解



フッ化物塩で溶出

電解研磨反応の順序

ステンレス(SUS303)の表面 (SEM像)

処理前



陽極酸化



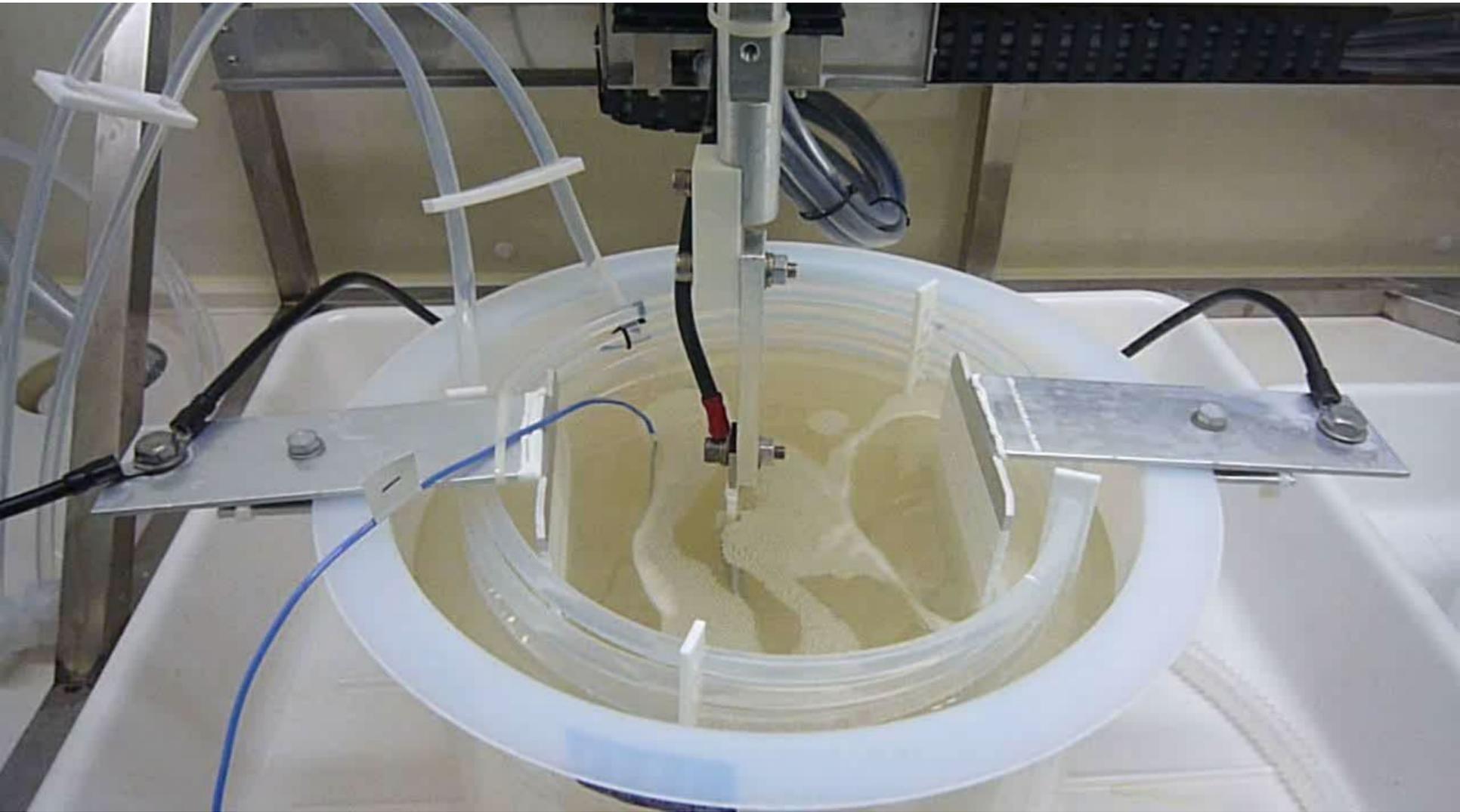
酸化膜の溶解or剥離



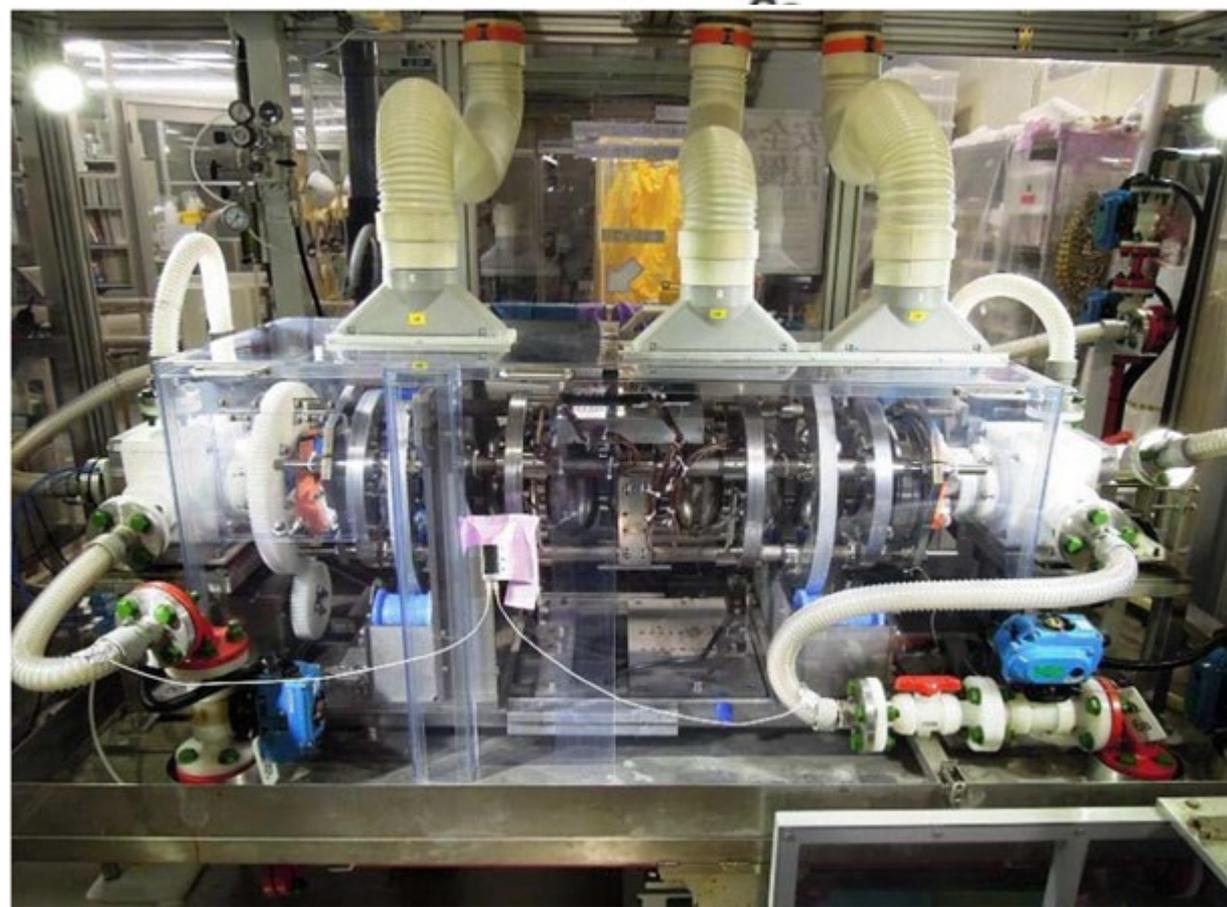
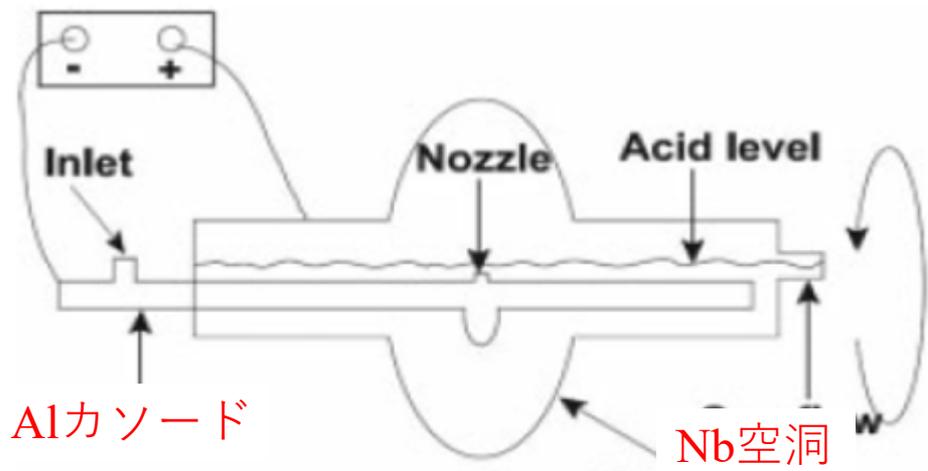
2017 G. Yang

- 1) 電圧印加でアノード金属が酸化: Nb_2O_5 の形成
- 2) 電気化学的(or化学的)に酸化膜を除去: HFによる酸化膜の溶解

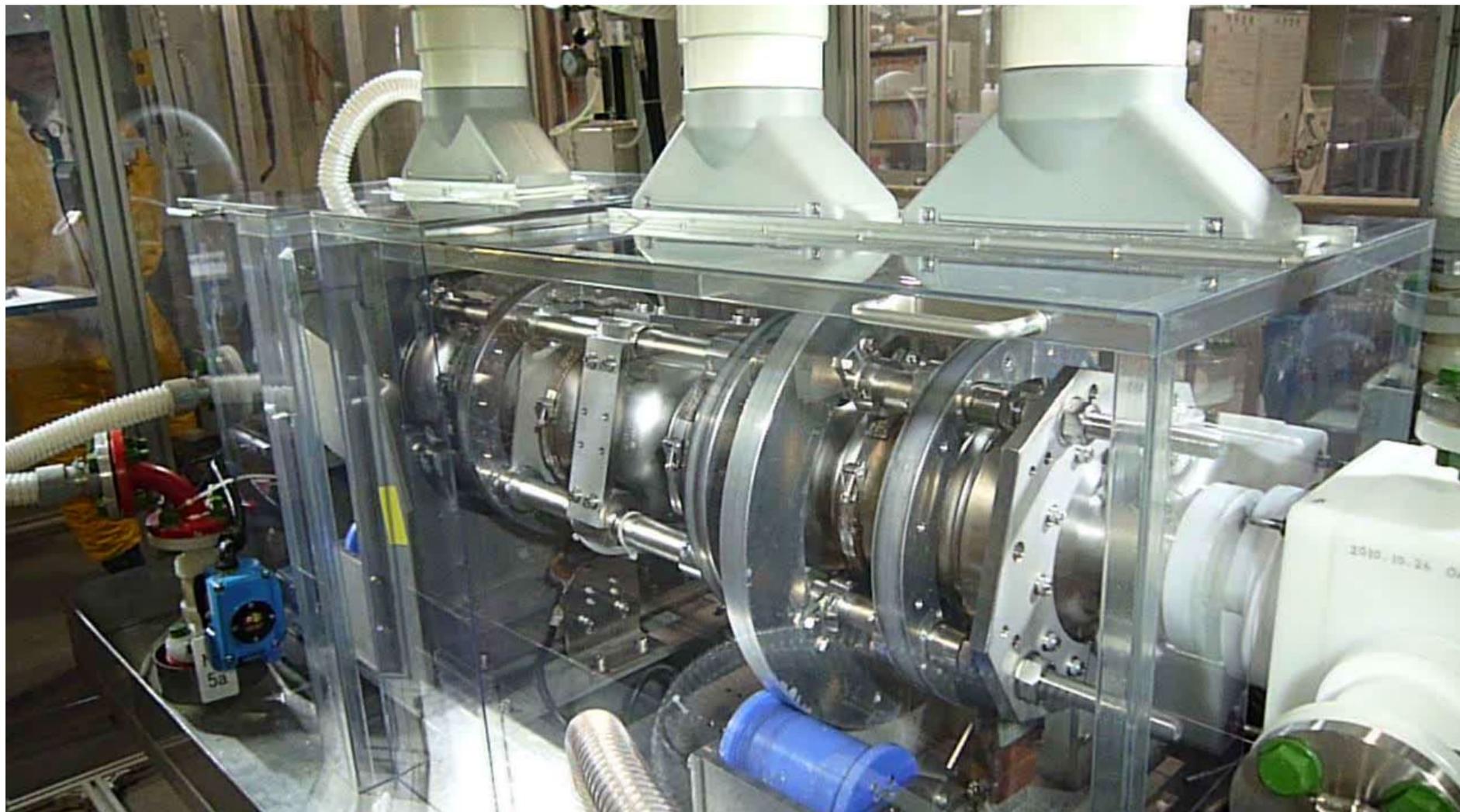
Lab EP



STF棟EP設備



表面の均一な処理のため，空洞は1rpmで回転



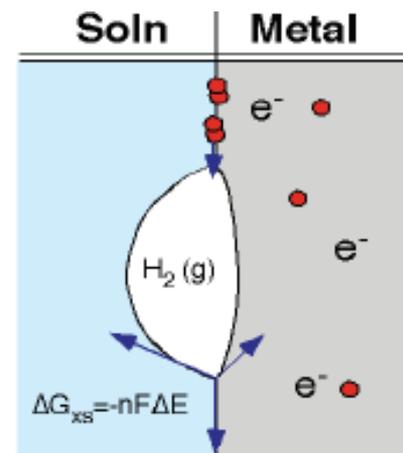
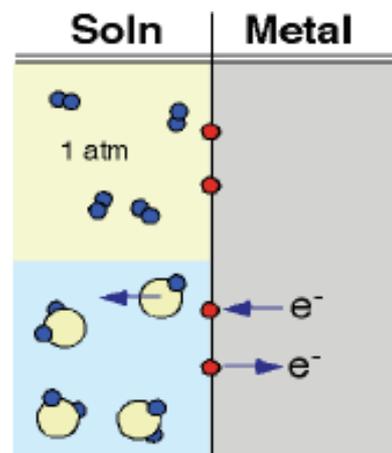
A1カソード電極

Nb空洞断面



カソードバック:

- カソードで発生した水素ガス気泡や硫黄の塊がNb表面に付くのを防ぐ。
>> 付着すると反応が阻害され、表面が凸凹になる。

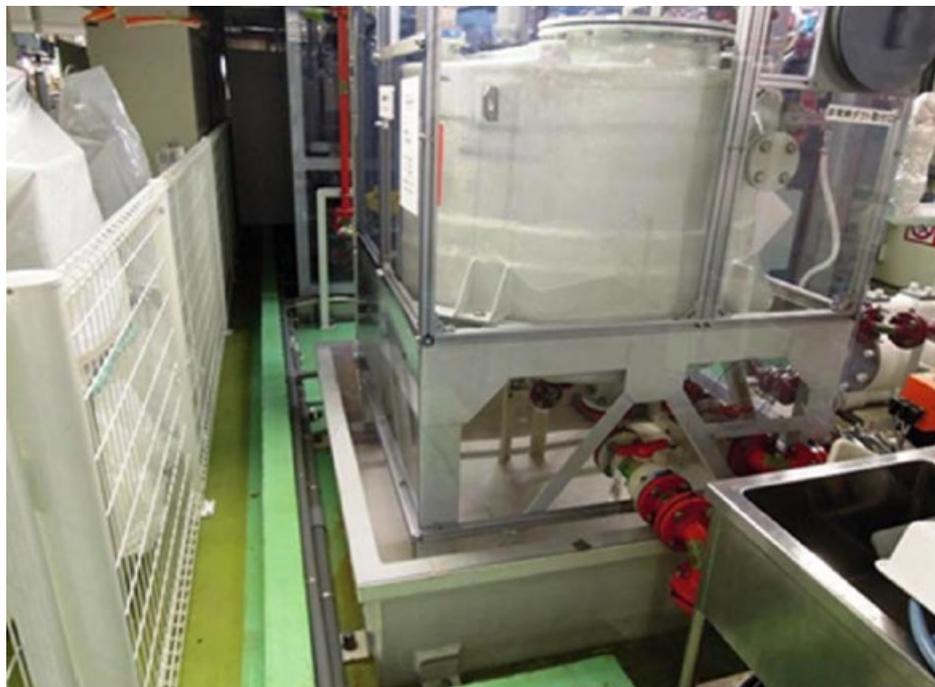


A1電極の挿入



EP液リザーブ槽 (2000 L)
組成: HF : H₂SO₄ = 1 : 9 (v/v)

EP液用の配管



樹脂のタンクカバーと防液堤の設置は必須

直流電源

max 50 V, 1 KA

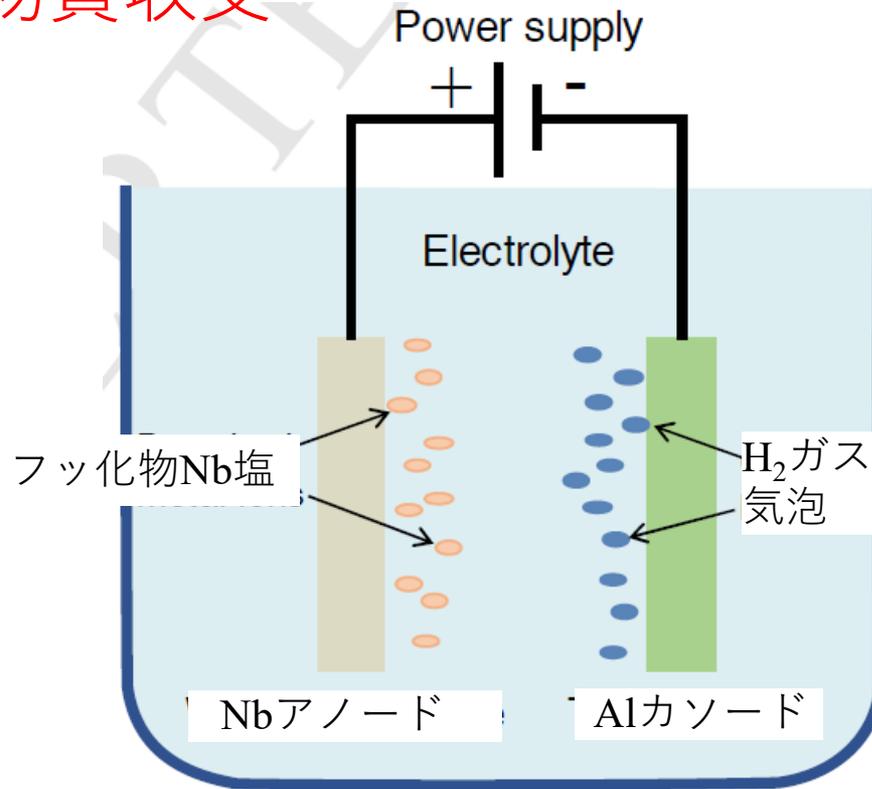


No.1 Current rectifier.
Max. 50V, 1000A

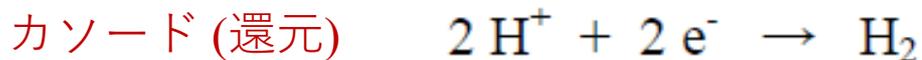
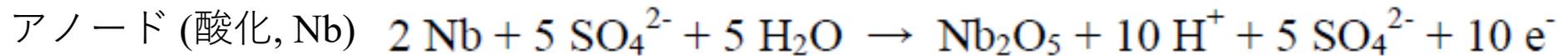
EP液冷却用の熱交換塔



Nb材のEPの物質収支



主反応

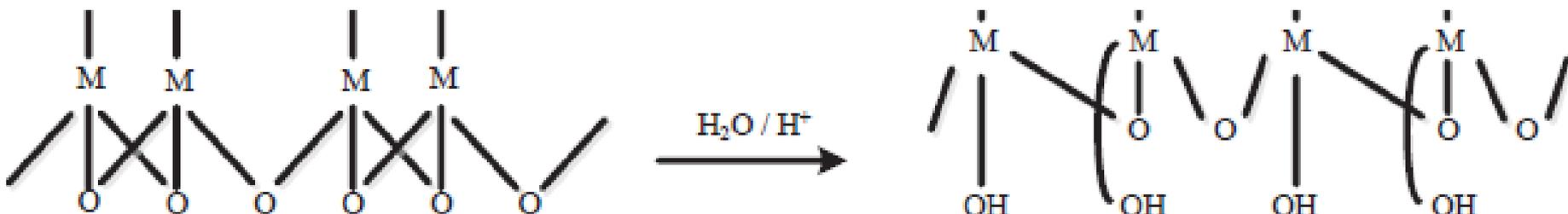


>> 実際の系では無数の副反応, 酸化状態, 配位状態

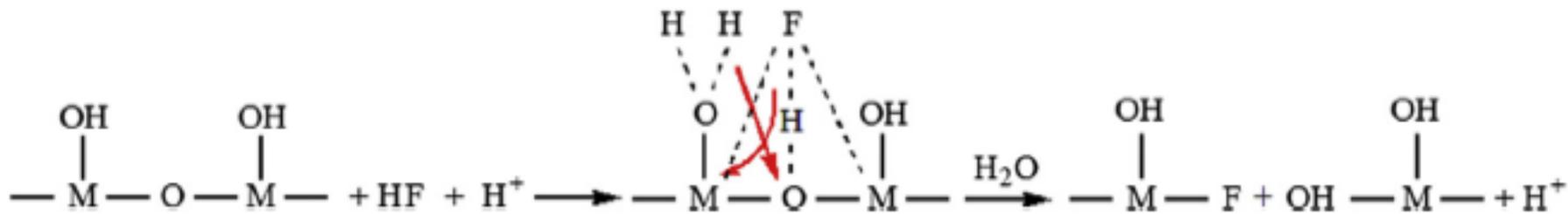
NbのEP液

フッ化物と金属酸化膜の反応

1) H⁺による水酸化



2) フッ化物付加反応による酸化物の開裂



EP液

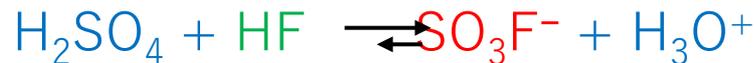
- 電解液の役割: 電極反応を進行させるための電極間のイオンの移動, 反応物, 生成物の輸送, 反応熱の拡散
- 高粘度, 低電気伝導度の溶液: リン酸, 硫酸, 過塩素酸, 酢酸, エチレングリコール, メタンスルホン酸, これらの混合液
- 金属によって, 最適な電解液の組成は異なる
粘度, 塩の溶解度, 誘電率など

Nbでの溶液組成: フッ化水素酸 (48wt%): 濃硫酸(98wt%) = 1 : 9 (体積比)

- 取扱いが非常に危険: 作業の安全性の確保のために高コスト
- HF: Nb酸化膜の溶解
- H₂SO₄: 酸化膜の水酸基化と触媒

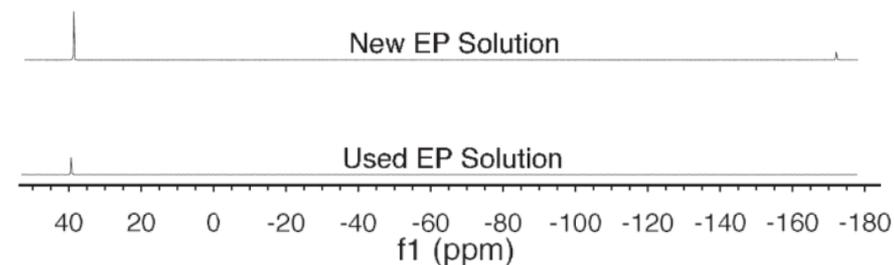
EP液原液のNMR(¹⁹F)

EP液中の平衡状態



$$[\text{SO}_3\text{F}^-]/[\text{HF}] = 3/1$$

HSO₃FはH₂SO₄よりも強酸

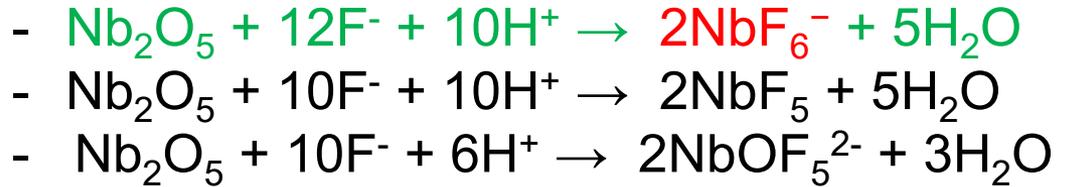


40 ppmのがSO₃F⁻, 170 ppmがHFのピーク.

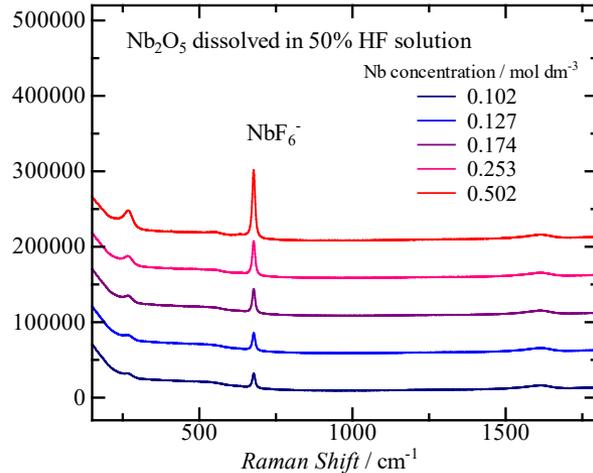
EP液中Nbの配位状態

Aspart, A. et al, 2004

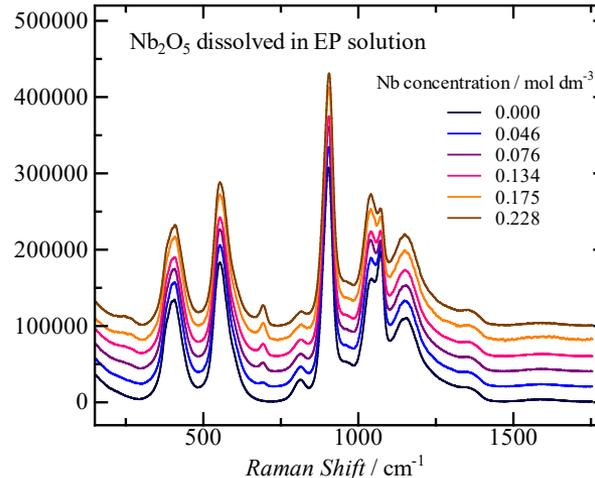
酸化ニオブの溶解反応



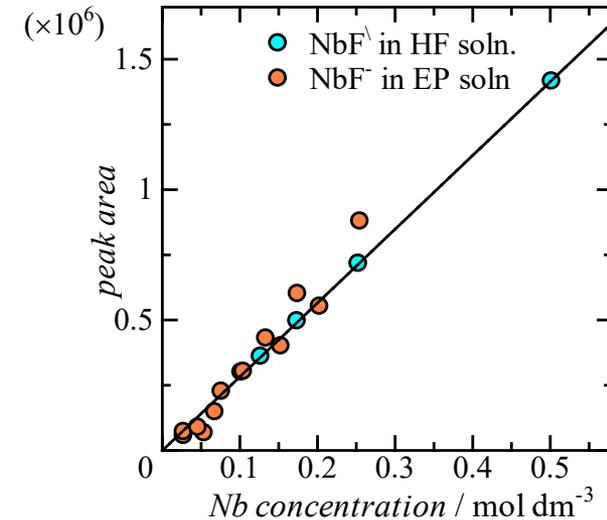
50%HF溶液中の Nb_2O_5 のラマンスペクトル



EP液中の Nb_2O_5 のラマンスペクトル



[Nb]とピーク強度の相関



2016 H. Monjushiro

- EP液中の NbF_6^- のピーク面積と[Nb]の線形相関は、HF溶液中のそれと一致。
>> EP液中の平衡状態でNbは主に NbF_6^- のとして存在。
- EP液のような取扱いが難しい試料には、NMR、ラマン分光法など、非接触、非破壊分析法である分光分析が適している。

カソードの電極はEP溶液中で溶解しないのか？

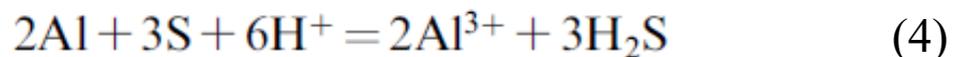
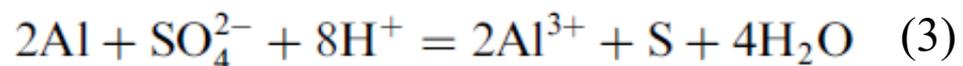
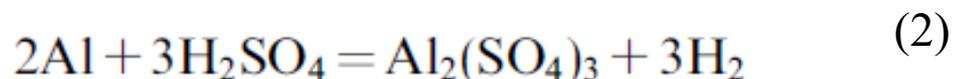
大気中, 水中:

不動態(Al_2O_3 , 厚み~5 nm)膜を形成して安定

HF水溶液(48wt%): AlF_3 は水溶性なので, 溶解される.



H_2SO_4 (98wt%): 水素ガスと硫黄(s)が生成し, 溶解



EP液中(HF(48wt%): H_2SO_4 (98wt%)= 1:9(v/v))では？

カソードの電極はEP溶液中で溶解しないのか？

EP液中(HF(48wt%):H₂SO₄(98wt%)= 1:9(v/v))では？

2006 A. Aspart, et al.

>> 溶解されるが、速度はかなり遅い

- EP溶液中の水の濃度が低いため、表面のAlF₃膜がそれほど破壊されない。
- AlF₃膜があるため、硫酸との反応が抑制される。
- しかし電圧印加するとAl電極は過電圧状態であり、**硫黄粒子は生成される。**



Alカソード電極から硫黄の生成

- NbとAl電極の反応面積: $10 : 1 = \text{Nb} : \text{Al}$ (通常の電解反応では対電極を大きくする)
>> Al電極の電流密度が大きいため、その電流を流すために必要な過電圧が下がる (負に大きくなる).
>> 過電圧の分だけカソード電位が増え、副反応で硫酸イオンの還元反応が起こりやすくなる.



カソードバックに付着した硫黄



空洞の超音波洗浄 (界面活性剤, 50 ° C)



- >> 硫黄粒子はField emissionの要因であり、EP後に空洞の洗浄が必要.
- >> 過電圧を抑えるために、Al電極の反応面積を大きくする必要.

電解研磨の原理: なぜ凸が削れて平面になるのか?

- 明確な理論は確立していない.

>> 金属表面近傍で電子移動反応と化学反応が色々と起きて、色々な反応パターンがある.

- スケールによって、原理が異なる.

マクロ研磨: 1 μm 以上の構造 (高いSRF性能のためにNb空洞に必要な処理)

マイクロ研磨: ナノ構造, 金属表面の光沢, 鏡面

1) 表面の幾何構造因子

2) 金属表面に形成される粘性質で電気抵抗が高い拡散層 (粘性層)

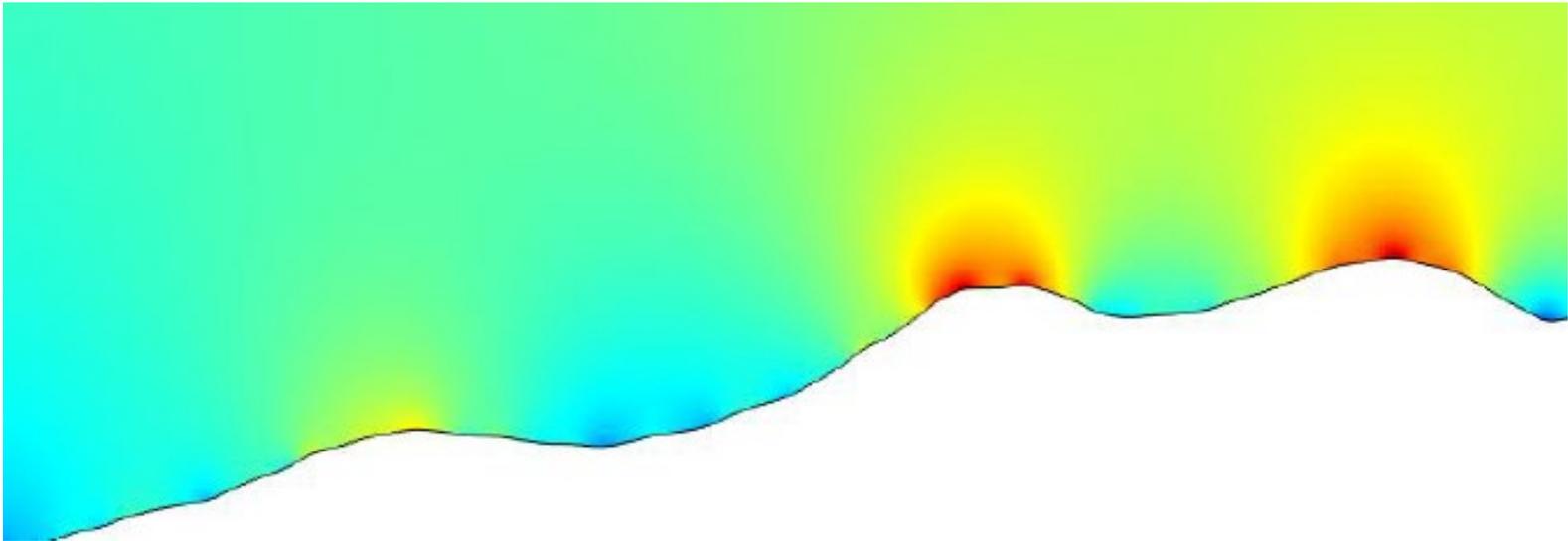
>> 反応に関わるレセプターアニオン, 水分子, 酸化金属塩の拡散濃度

1) 表面の幾何構造因子

a) 凸部への電場，電流密度の局在化 (マクロ研磨)

- 電場，電流は尖った箇所に集中する

>> 凹部に比べて凸部の電流密度は高くなり，研磨速度は速い.



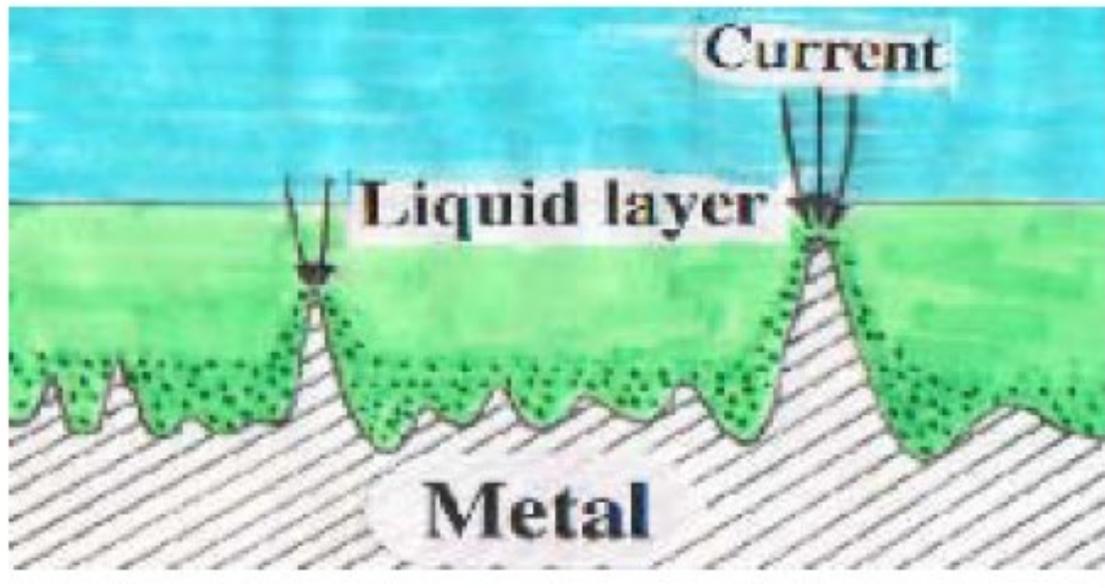
Zadin, V., et al. 2015

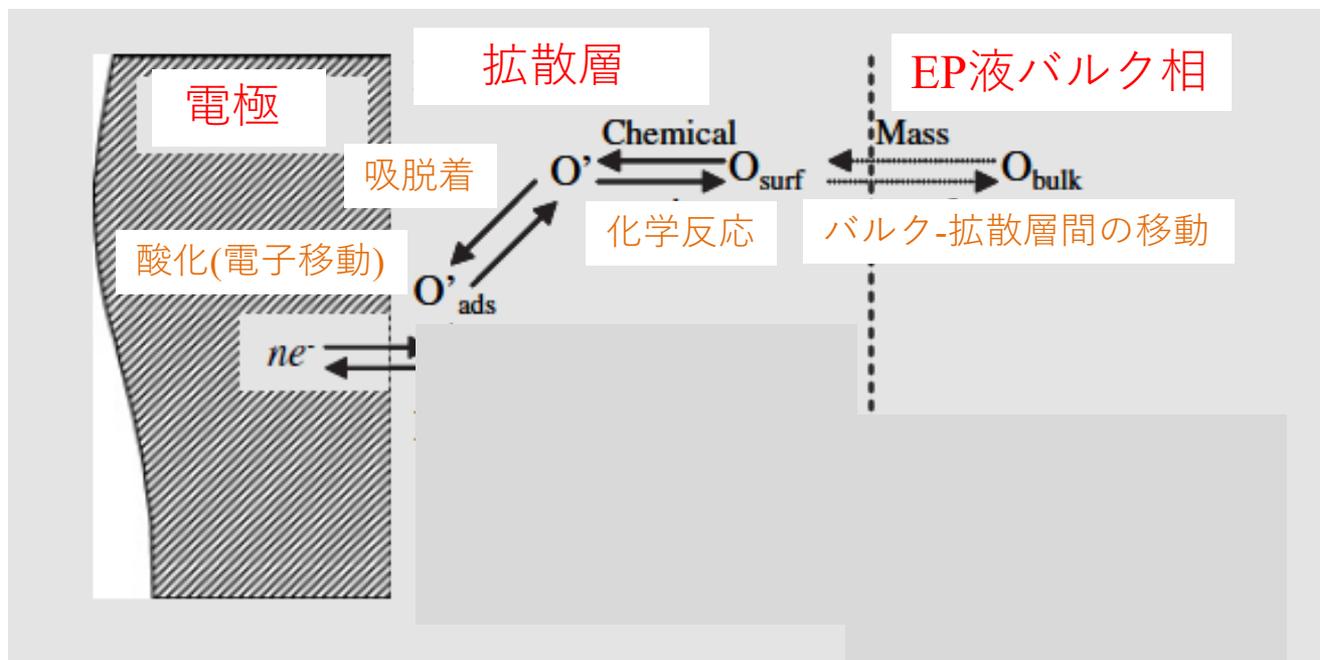
b) 凹部より凸部の方が溶質分子の接近/離脱が容易 (マイクロ研磨)

- 接近: アニオン (SO_3F^- , HF_2^- ?), プロトン, 水分子

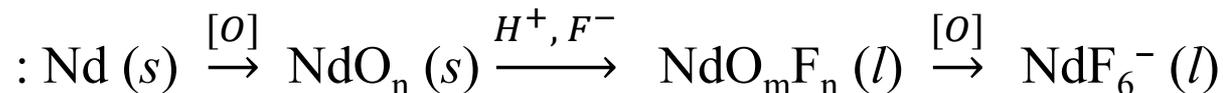
- 離脱: 酸化した金属酸化イオン (NbOF_5^{2-} ?)

>> 反応に関連する分子の接近・離脱が容易であるほど, 研磨速度は速い.





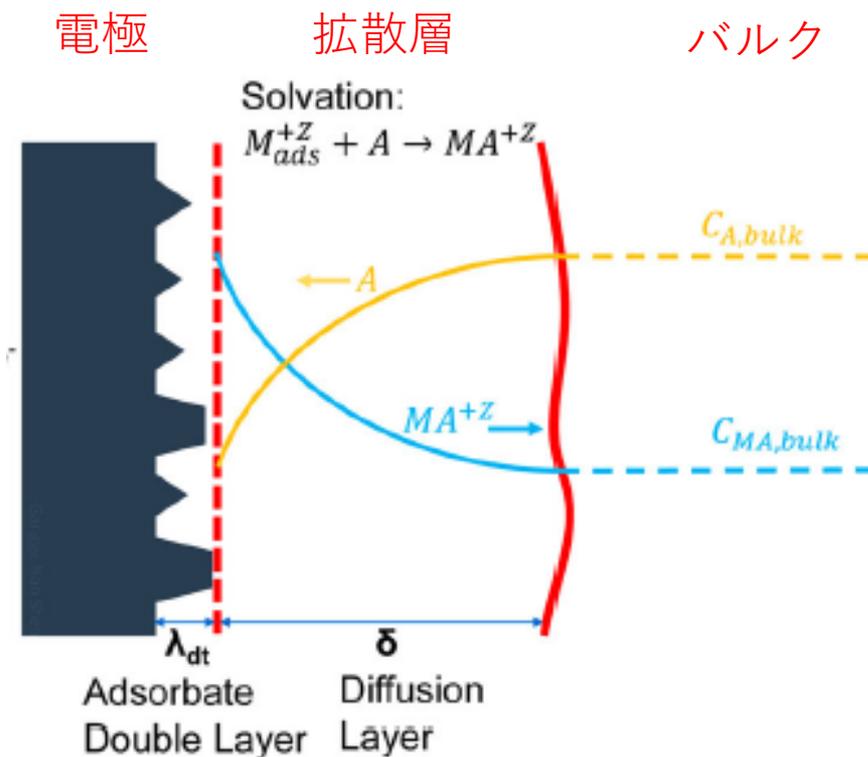
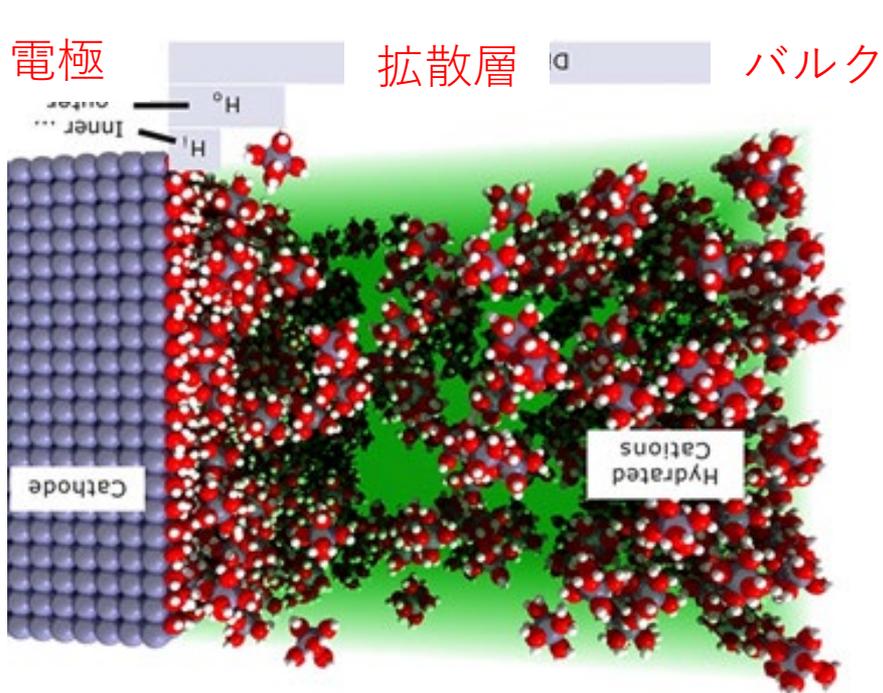
- 1) 電圧印加で金属が電子を失って酸素と結合 (酸化)
- 2) アクセプター種との反応で、表面からイオンとして剥離され拡散層に溶ける
- 3) 拡散層からバルクEP液へ拡散
- 4) EP反応の律速は、金属塩イオン、金属表面のアクセプター種、反応に関与する分子(例えば水分子)の**拡散濃度**が低いものに依存する.



>> この反応が進行するには金属塩 $\text{NdO}_m \text{F}_n$ が拡散層から離脱し、 H^+ と F^- が電極表面にたどり着く必要がある.

2a) 電極表面に形成される拡散層とは

拡散層とは金属表面があるために、溶質濃度がバルク状態と異なる領域



拡散: 濃度差があるため、溶質分子は濃度が薄い方へ移動する
金属酸化物塩: 金属表面から拡散層の外へ
アニオンアクセプター: バルクから金属表面へ

溶液中の分子の駆動力

1) 拡散 (diffusion): 分子の濃度勾配 (薄い → 濃い領域へ)

2) 対流 (convection)

- 自然対流 (natural convection): 溶液密度の勾配 (濃い → 薄い領域へ)
- 強制対流 (forced convection): 外力による移動 (攪拌, 循環, 電極の回転)

3) 移動, 泳動 (migration): 電場, 磁場など外場による分子の移動

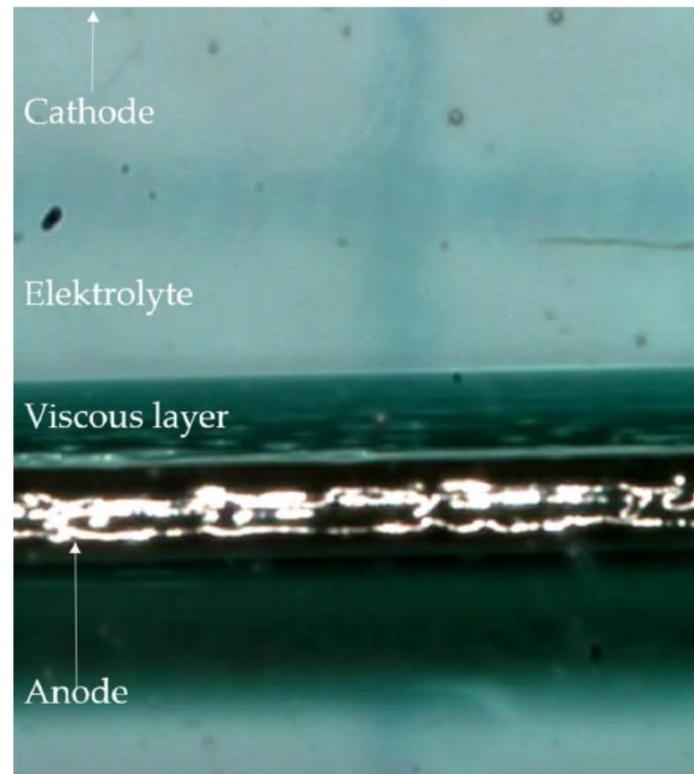
- EPに最適な電圧条件(I-Vカーブのプラトー(台地)領域)において, 電極表面近傍の拡散層内(厚み~数十 μm)では**拡散**が分子移動の駆動力であり, EP処理の質を決めている.
- 対流, 泳動は拡散層への分子供給, 層からの分子の離脱への寄与.

2a) 金属表面に形成される粘性質な拡散層 (粘性層)

拡散層 (粘性層):

- 通電直後にアノード金属表面に形成される粘性質な拡散層
厚み: $10\sim 20\ \mu\text{m}$ (Nb), $1\sim 2\ \text{mm}$ (Cu) (円盤電極の高速回転法, 顕微分光法など)
- 粘度の高い溶媒分子と生成された金属酸化塩が混じり合った層
(EPで用いられる液体: 硫酸, リン酸, エチレングリコール...)
金属塩: NbF_6^- , NbOF_5^{2-} (V)?, 黒, 緑色と報告 >> 低酸化数のNb(II, IV)?

銅電極断面



2018 O. Dubrovski et al.

Nb粒子の色と酸化数，配位状態

NbO (II)



NbO₂ (IV)



Nb₂O₅ (V)



NbF₅ (V)



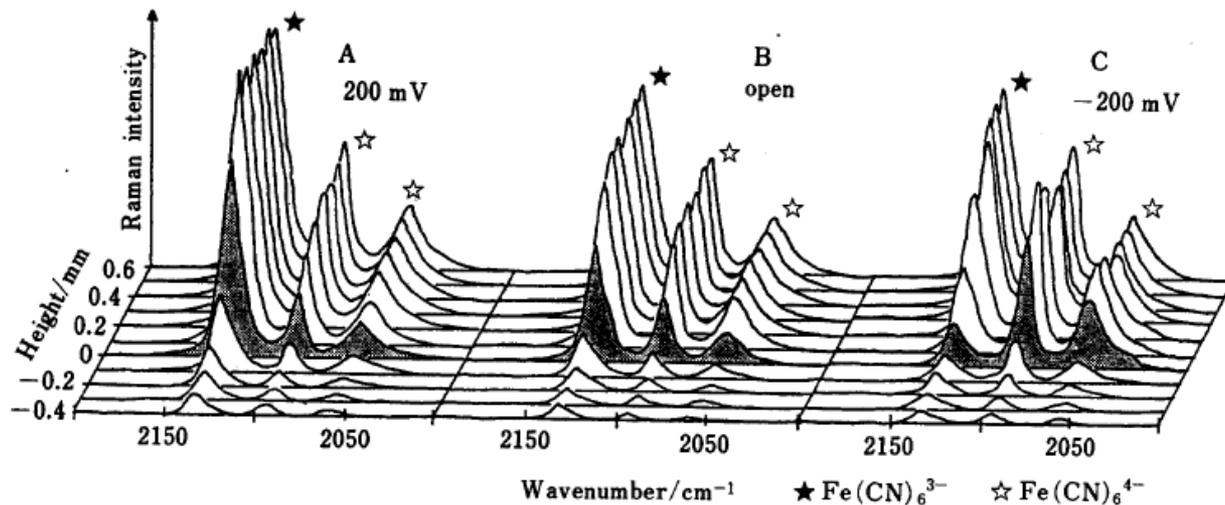
- 反応中のEP液，特に拡散層にはI，IIIなど他の酸化数のNbが存在している可能性
- 配位分子によってもNb塩の色は異なる.(しかし硫酸アニオンは配位しない)

https://www.kojundo.net/item/NBO02PB_ASK.html

<https://www.americanelements.com/niobium-iv-oxide-12034-59-2>

<https://www.funcmater.com/niobium-fluoride%20-powder.html>

顕微ラマン分光法による拡散層の深さ方向の分析

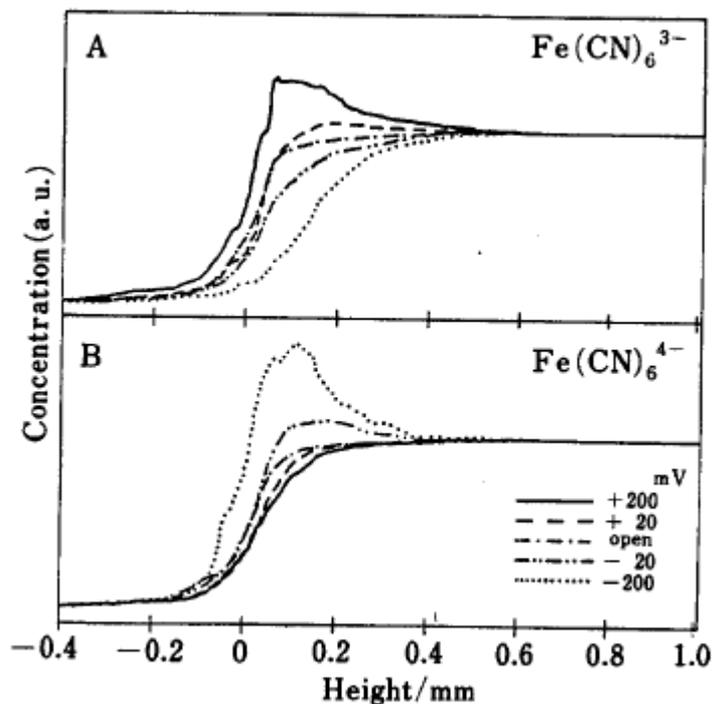


対物レンズ:
x50, NA = 0.55



Fe³⁺(III)

Fe²⁺(II)



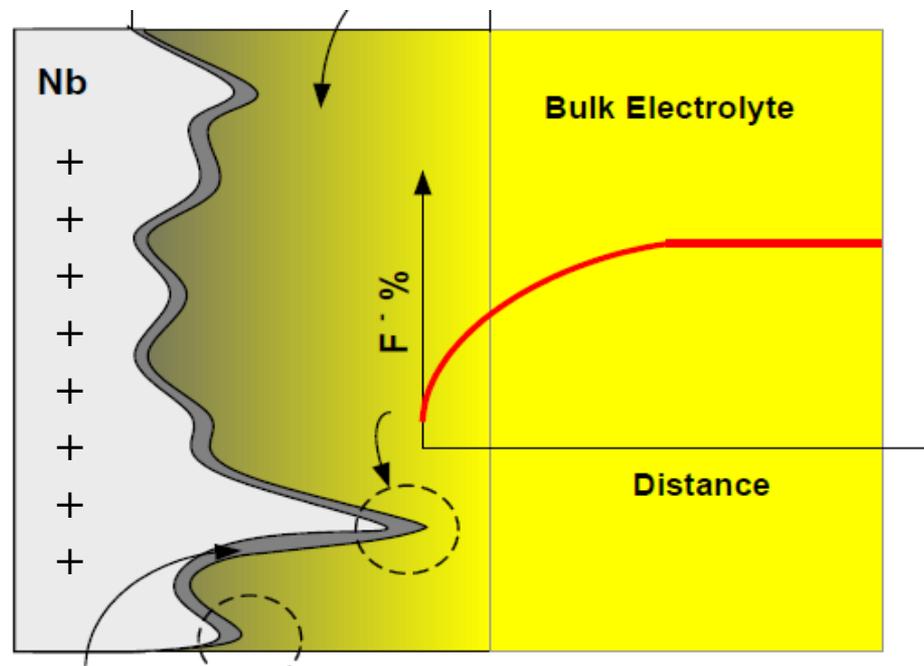
1991 T. Ozeki

2b) 拡散層の分子の濃度(拡散濃度)と電解研磨

- 高粘質であるため、この層内の拡散速度はEP溶液中より非常に遅く各溶質分子は濃度勾配を形成する。
- : アクセプター (SO_3F^- ?), プロトン, 水分子, 酸化した金属塩 (NbOF_5^{2-} ?)
- EP反応の律速となる化学種は、拡散層内で濃度が0になる。

2008 H. Tian, et al

- インピーダンス測定よりNbの系ではフッ化物(SO_3F^- , HF_2^- ?)濃度が反応律速。
>> フッ化物濃度が凸部で0 Mになり、凹部はフッ化物がないため削れない。



律速となる反応分子の拡散濃度がEP処理能力を決めている。

EPの実験パラメーター

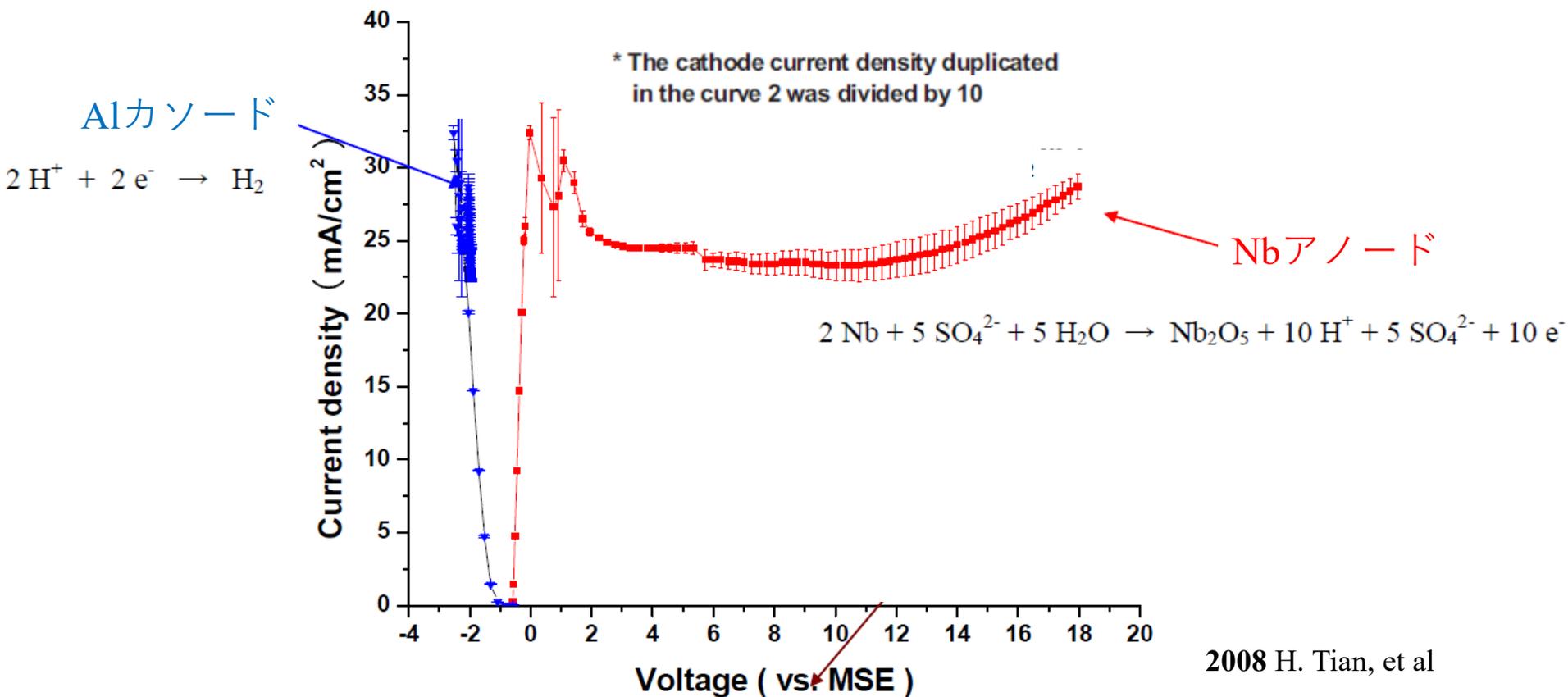
- 反応時間: 研磨量
- 電流密度: 研磨速度
- 電圧: 状態エネルギー (反応の進む方向)

- EP液の組成, 温度, 粘度, 攪拌条件, 電極間距離: 分子の拡散
(Nbではフッ化物イオンの拡散濃度が律速, SO_3F^- , HF_2^- ?)

- 電極面積比: 面積比が小さい方に過電圧がかかり, 副反応が起きる.
(NbではAlカソード側での硫黄の生成)

1) 電圧: I-Vカーブ

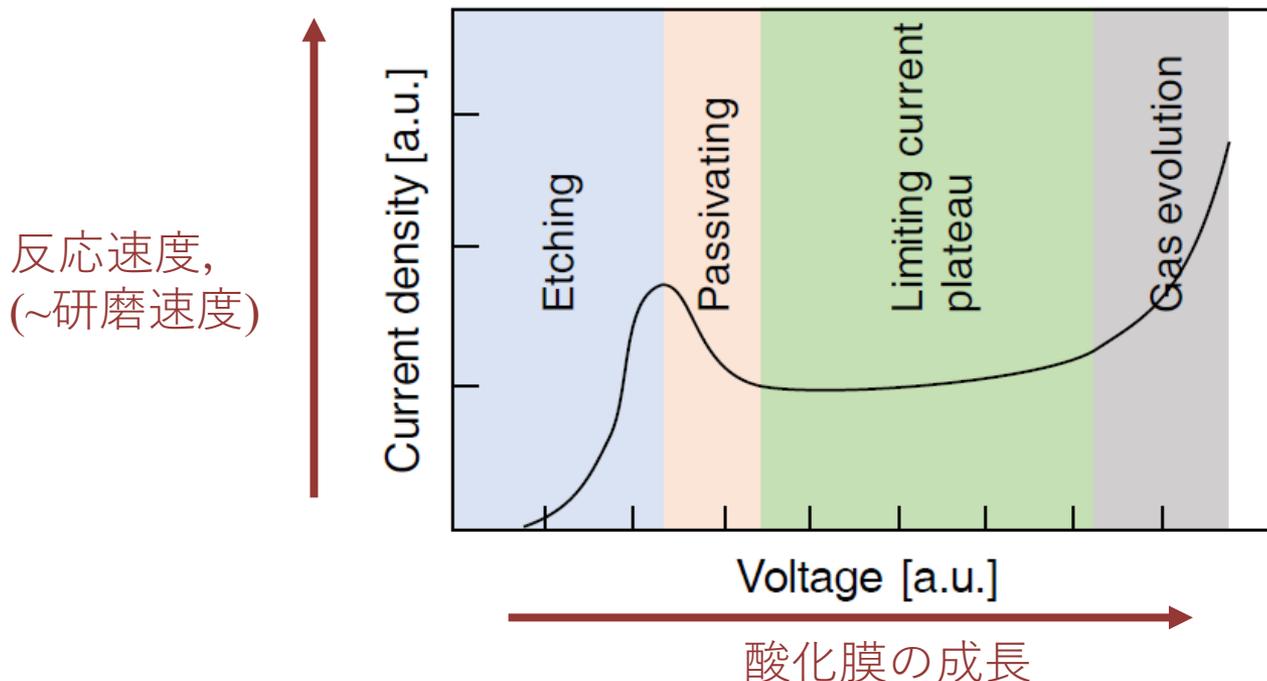
- EPに最適な電圧条件を決めるため、まずI-Vカーブを測定する。



- Alカソード側: 直線 (オーム則 $V = IR$)
>> 何の律速もなく還元反応が起こっている. = 分極していない
- Nbアノード側: 明らかにオーム則から外れている.
>> 何らかの反応律速が存在する. = 分極している.

1) 電圧: I-Vカーブ

- EP処理ではアノード側で特徴的なI-Vカーブがよく見られる



2019 W. Han, et al

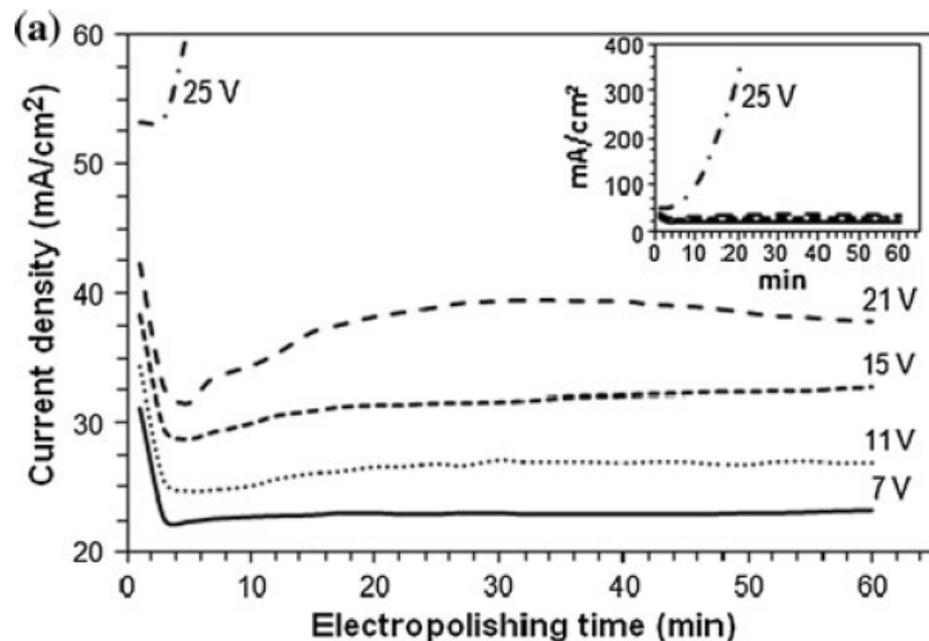
EP

- × 1) エッチング領域: 電気化学的なエッチングが主体
- 2) 不動態化領域: 金属酸化膜形成で電気抵抗が大きくなり, 電流値が下がる
- 3) プラトー(台地)領域: 酸化膜形成と破壊が釣り合っている
 - >> フッ化物(SO_3F^-)の拡散濃度が不十分で酸化膜が壊しきれないため, これ以上電流値が上がらない: 拡散が電流値を律速
- × 4) O_2 ガス発生領域: 酸化膜が気化して O_2 ガスに (発生した気泡がEP反応の妨げ, 表面がガタガタに)
 - >> EPには, 2)と3)領域から電圧を選択する.

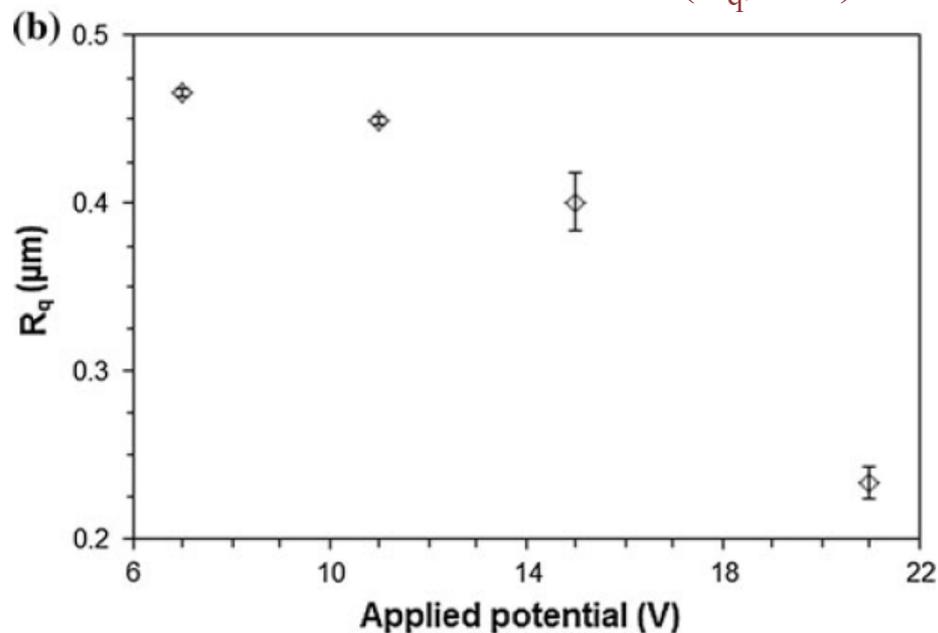
1) 電圧

2013 N. W. Khun, et al.

電流-時間プロファイル



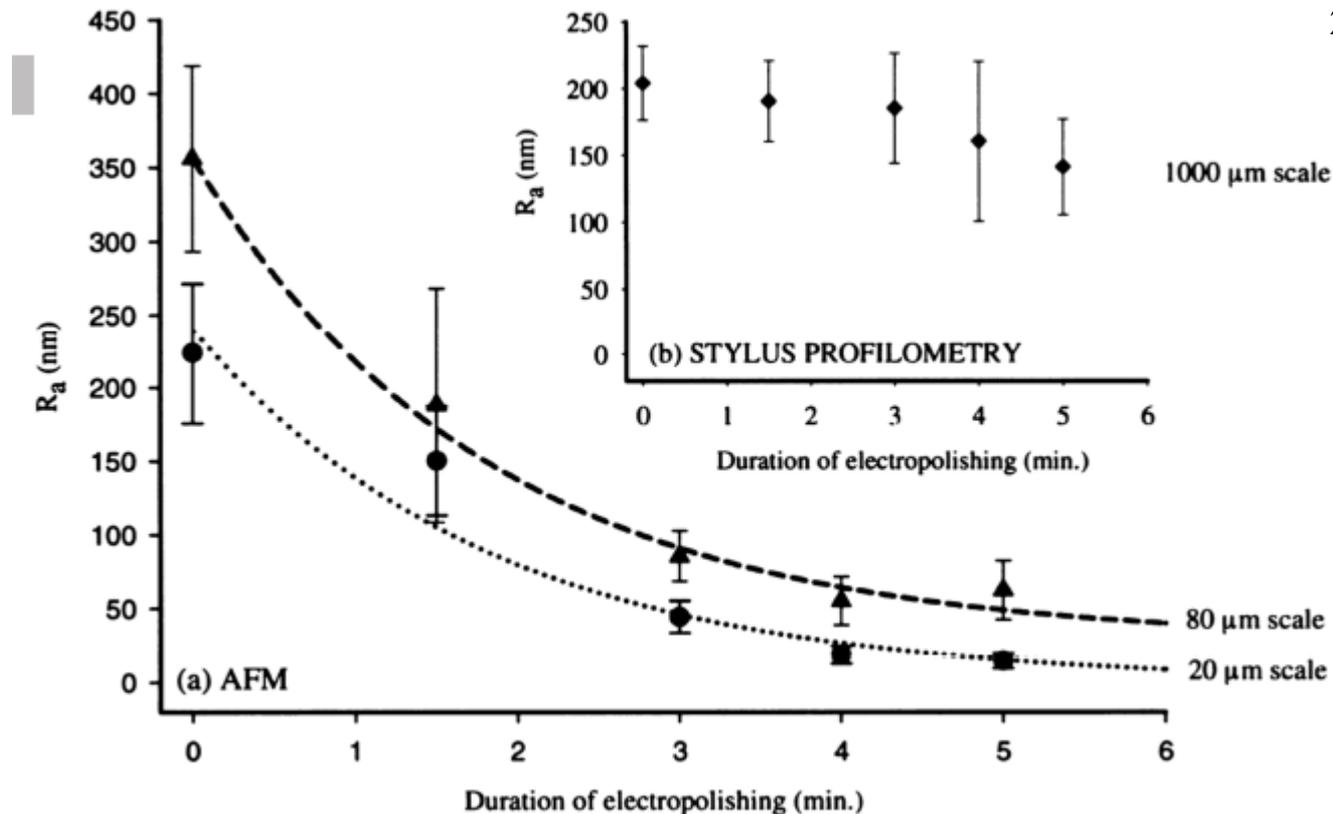
各電圧処理での平滑性(R_q , rms)



- 電圧印加直後は粘性層と、酸化膜の形成で電流値が下がる。
- プラトー領域において、電圧が高いほど電流が高く、平滑性が良くなる。
- しかし、Nb空洞の超伝導マイクロ波共振性能が良くなるわけではない。
>> 結晶面が浮き出るから?、水素の取り込み量が多くなるから?
硫黄の生成量が多くなるから?

2) EP処理時間

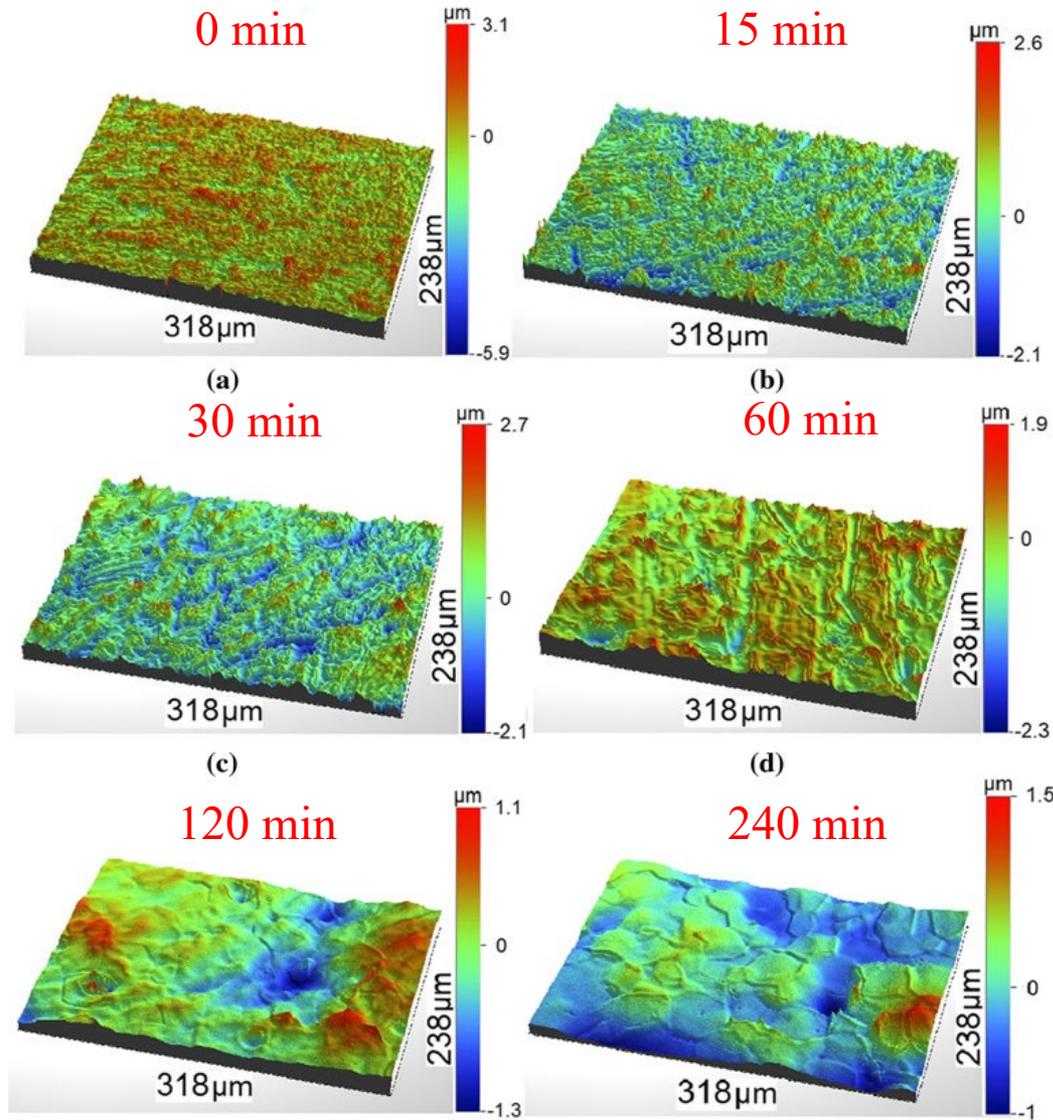
- 処理時間が長いほど、面精度は良くなる。
- 最初の方が平滑性が良くなるのは、凹凸の差が大きく、溶質濃度の差が大きいため。
- 時間と共に凹凸の差が無くなり、溶質濃度の差が無くなり、それ以上電解しても平滑性は変わらなくなる。



EPの結晶面ごとのEPの反応性

15 V, 25 °C,
HF:H₂SO₄ = 1:9 (v/v)

2013 N. Khun, et al.



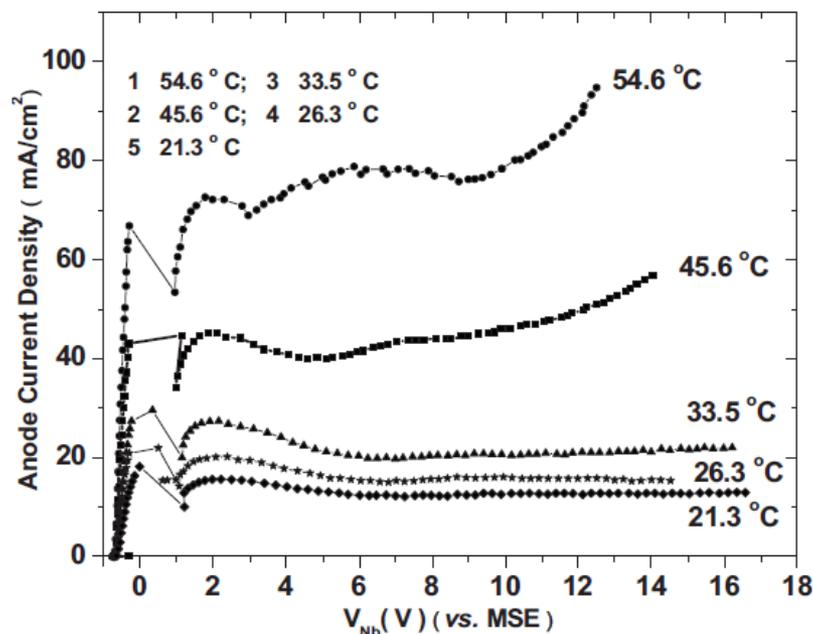
- 結晶面でEPの反応性は異なる(化学研磨ほどではない)ため、長時間EPで面精度は改善されても空洞の共振性能が悪くなる?

3) EP液の温度

温度が上がる

- 分子の拡散速度が速くなる (酸化金属塩の離脱, アクセプターの接近)
- 粘性層への酸化金属塩の溶解度が上がる

>> 電流が上がり, 研磨速度が速くなる



i_L : プラトー領域の電流値

2016 G. Yang, et al.

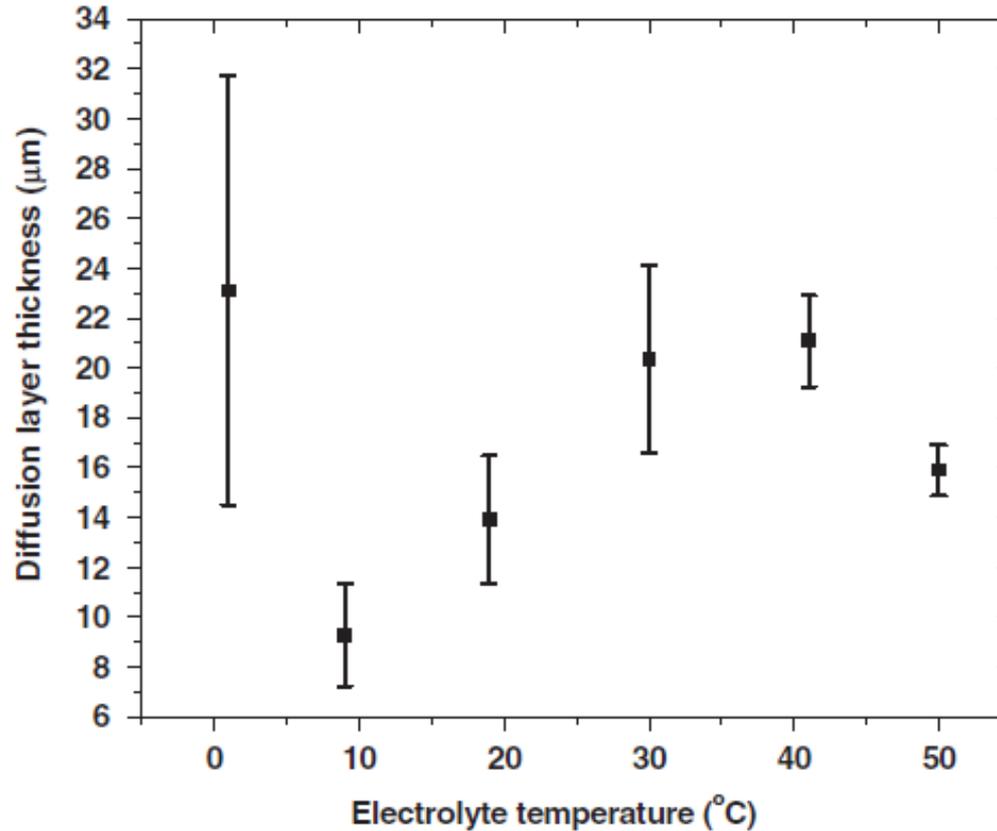
$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right)$$

n : 関連するイオン総電荷のモル数, F : Faraday定数, D : 律速分子の拡散係数, C : 金属酸化物イオンの飽和濃度, δ : 拡散層の厚み, Q_a : 拡散の活性化エネルギー, R : 気体定数, T : EP液の温度

2008 H. Tian, et al.

- 温度が高くなりすぎるとプラトー(台地)が不明瞭になる.
- >> 金属酸化膜の生成速度が破壊速度を上回り, 表面にピット(穴)ができる.
- >> EP液の温度が上がりすぎないように制御する.

3) EPの液温と拡散層の厚み

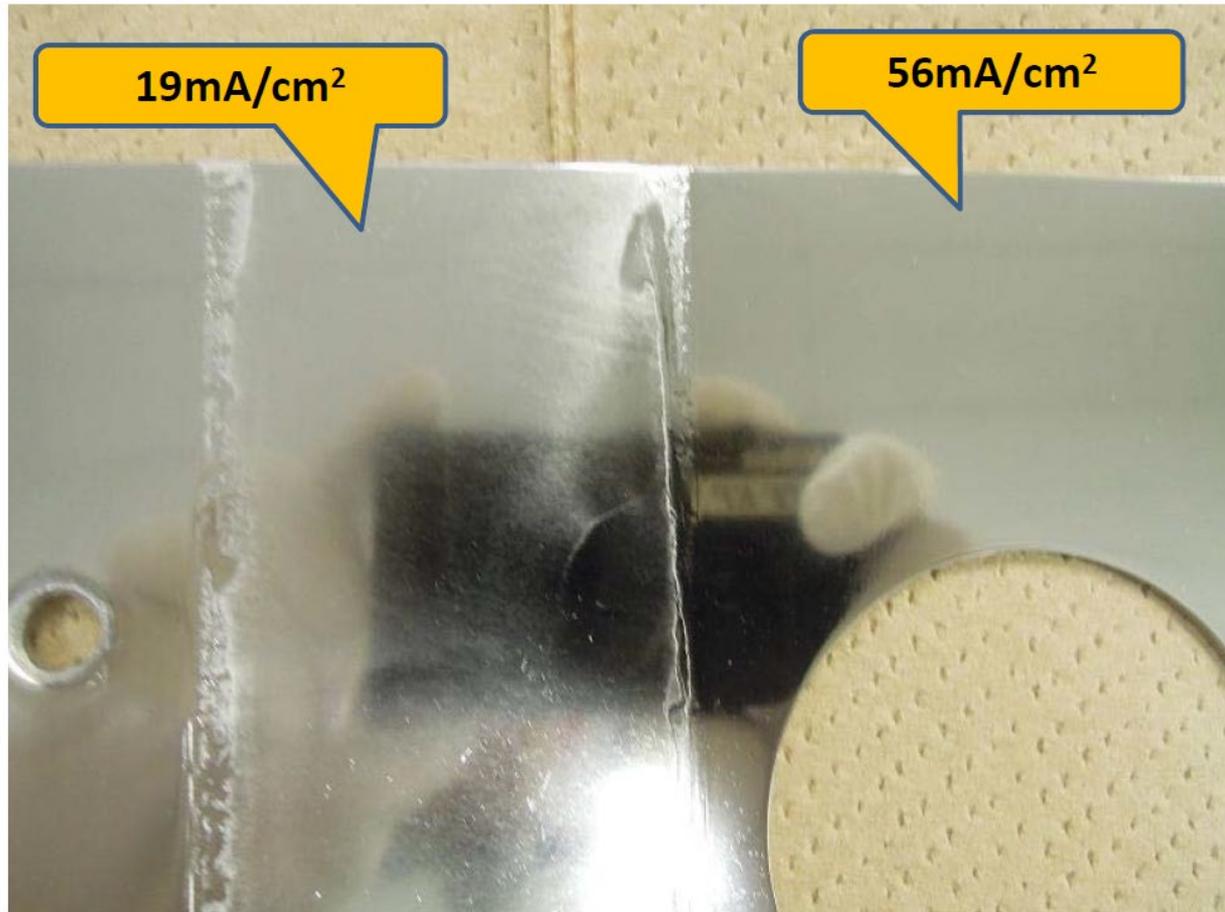


2010 H. Tian, et al

- 温度が上がるとEP液への酸化金属塩の溶解度が上がり，多くの金属塩が溶けることで，粘性層は厚くなる。
- 温度が上がりすぎると溶液の対流が速くなる効果が主体となり，粘度が下がって，拡散層は薄くなる。

3) EP液の温度

2017 M. Sawabe



- プラトー領域において、温度が高い方が拡散層が薄くなり、鏡面性は良くなる.
- しかし鏡面になると結晶面が浮き出てくる、高温条件でNbの水素の取り込み量が多くなる、熱擾乱により表面にPitが多くできるなど、鏡面ではSRF性能は上がらない可能性がある.

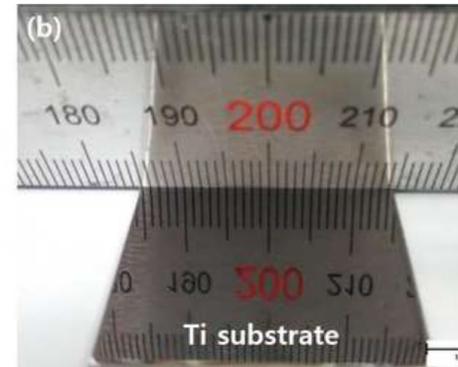
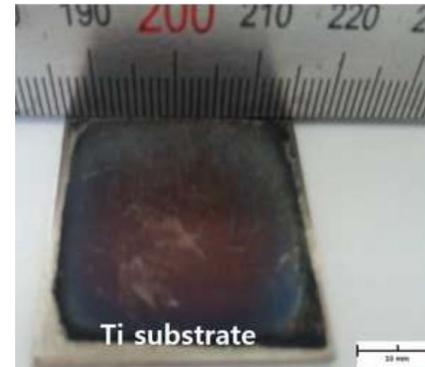
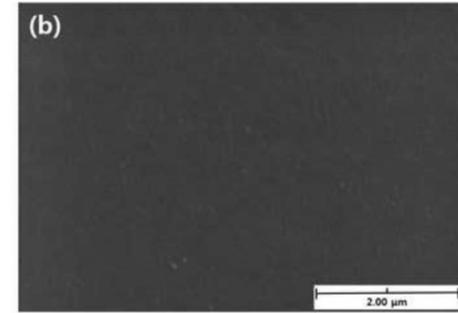
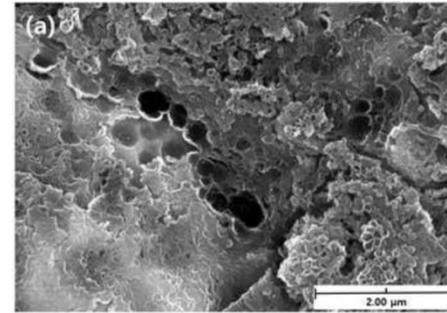
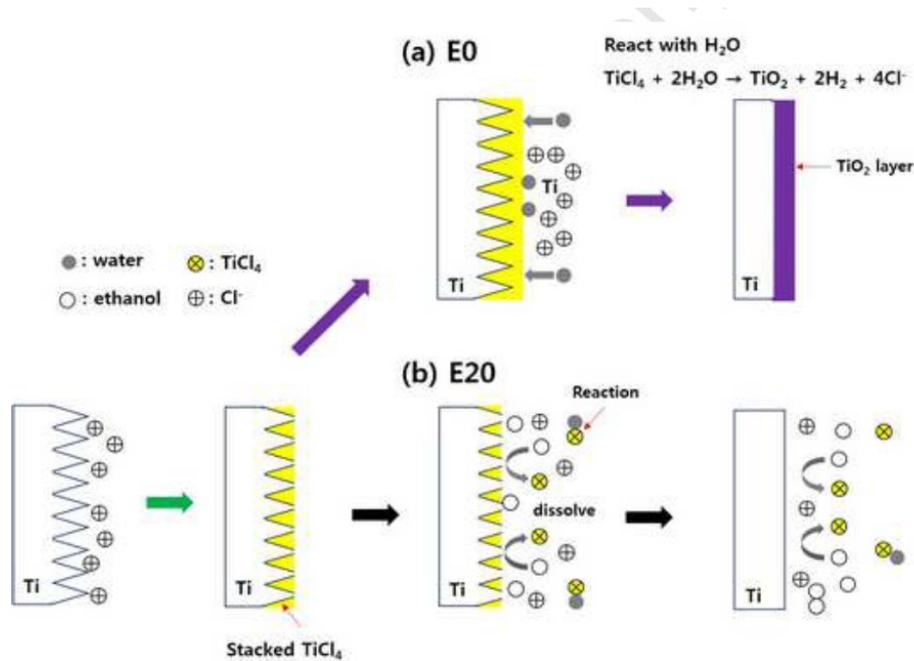
4) 電解液の組成: 添加物(アルコールなど)

- 電解液の役割:
電流が流れるためのイオンの移動, 反応物, 生成物の移動, 熱の拡散
- EP液に用いられる液体: 高粘度, 低電気伝導度:
リン酸, 硫酸, 過塩素酸, 酢酸, エチレングリコール, メタンスルホン酸,
これらの混合液
- 添加物:
 - 1) 溶液の誘電率, 粘度, 溶解度を変化させる
 - 2) 電極表面と相互作用する分子:
: 非共有電子対がある水酸基などを有する分子
(グリセロール, エタノール, ブタノール, 水)

>> 電極表面での反応物, 生成物の拡散の制御

例: チタンのEP処理

2019 W. Han, et al.

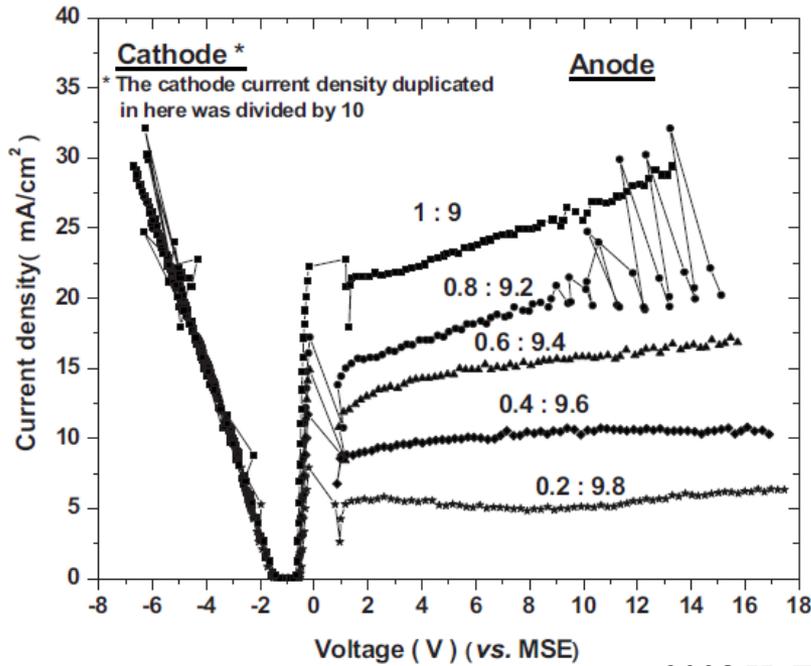


- 電解液: エチレングリコール, NaCl(1 M), EtOH(20vol%)
- Ti(s)は電解液でTiCl₄に酸化.
- TiCl₄は水分子と反応してTiO₂を生成 >> TiO₂層がTi表面を覆い, 反応が止まる.
- **EtOH**を添加すると(20%), TiCl₄層がTi表面から遊離され, 水分子とTiCl₄の反応が表面から離れた場所で起こる.
>> 反応が継続し, Ti表面が鏡面になる.

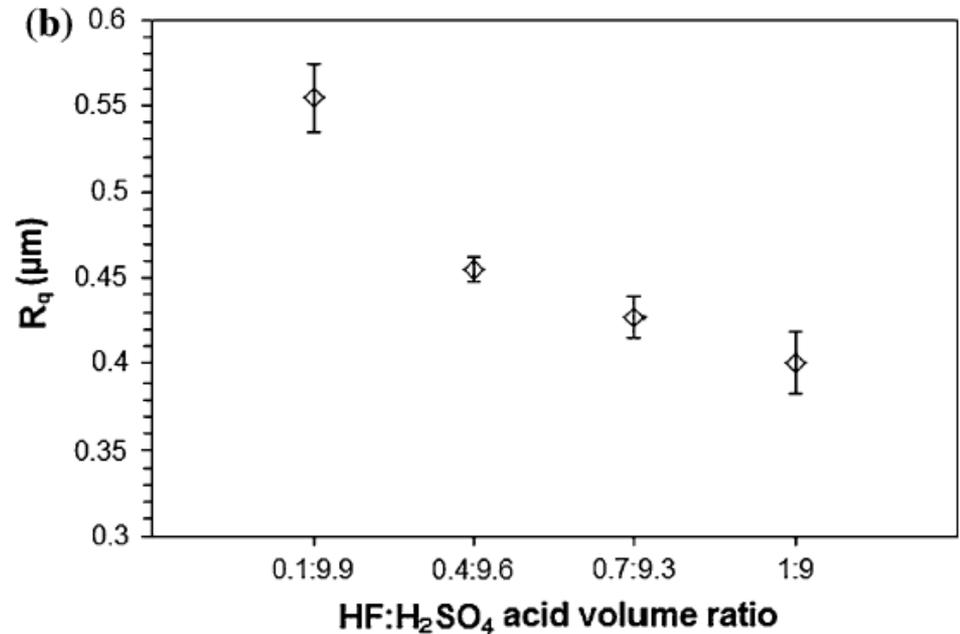
4) 電解液の組成

Nbでの最適な溶液組成: フッ化水素酸 (48wt%): 濃硫酸(98wt%) = 9 : 1 (体積比)

- HF: Nb酸化膜の溶解
- H₂SO₄: 酸化膜の水酸基化と触媒



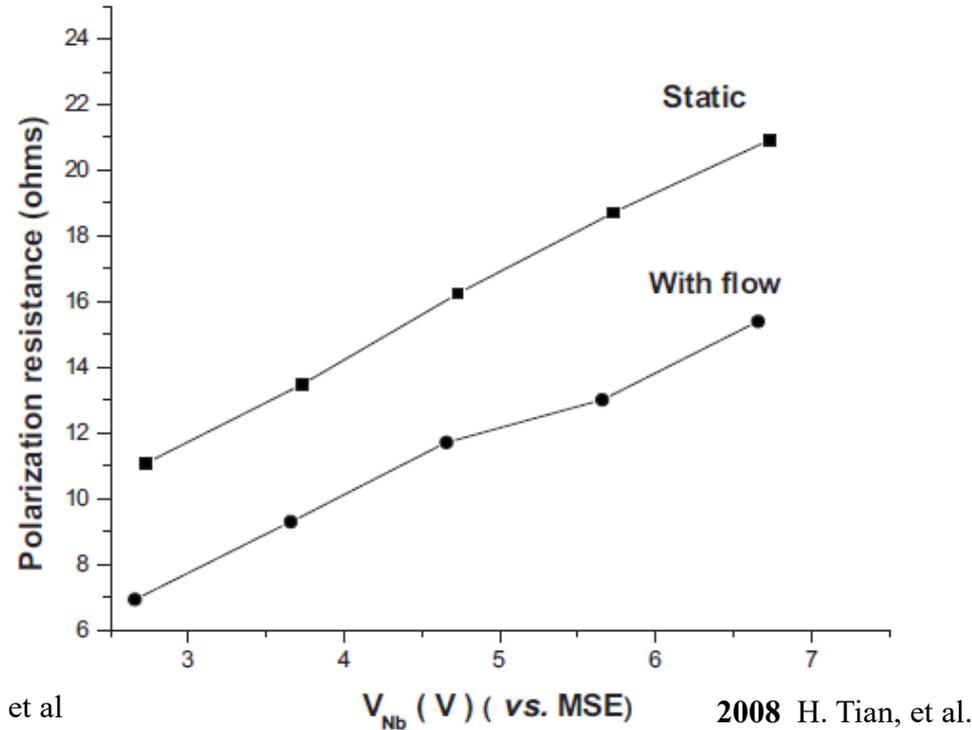
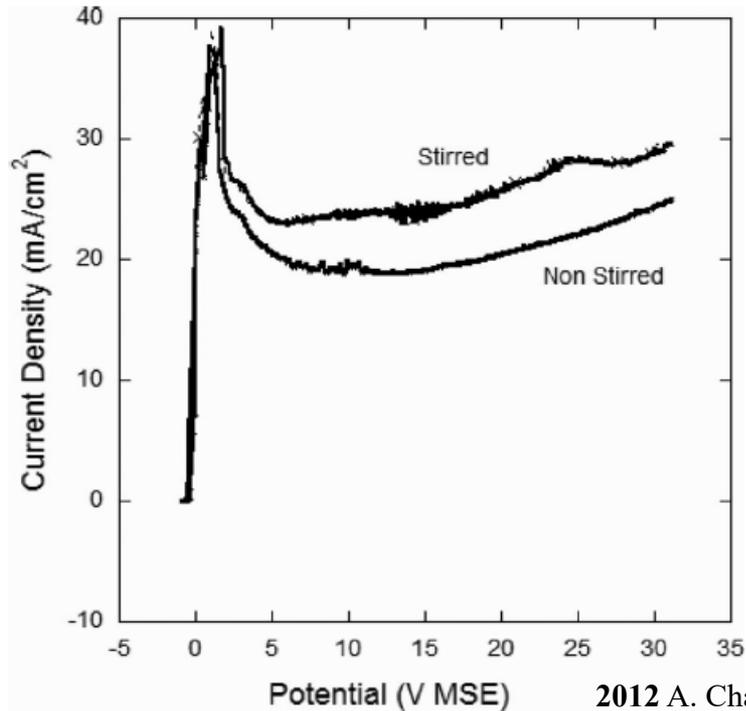
2008 H. Tian, et al



2013 N. W. Khun

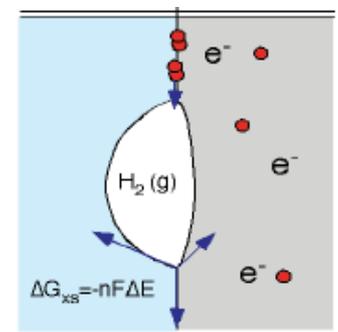
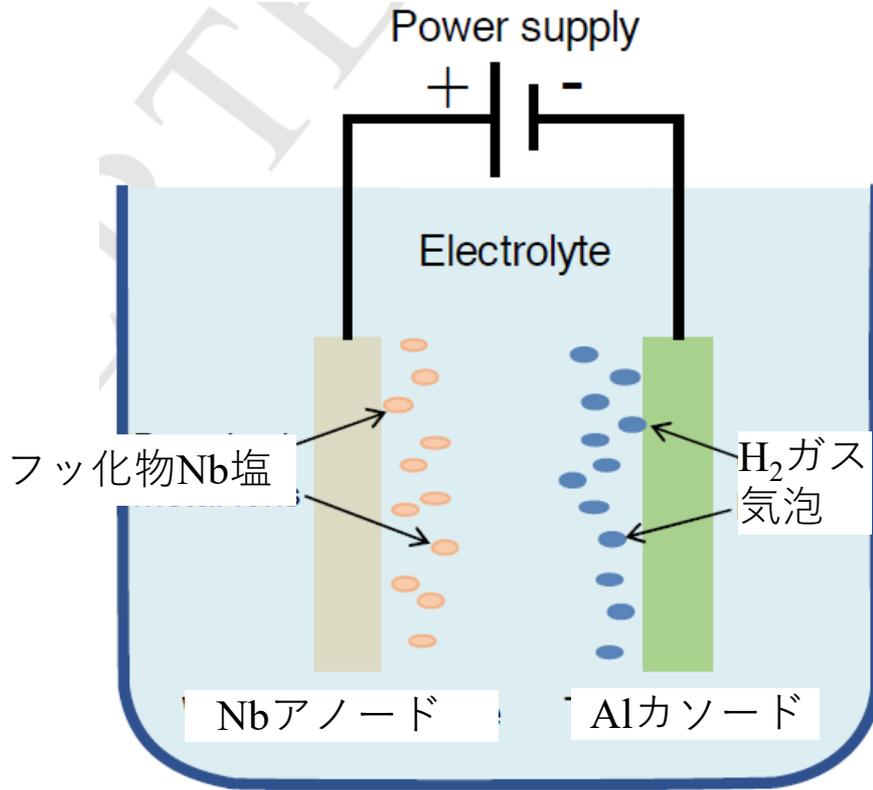
- 拡散層中のフッ化物濃度が反応律速なので、HF濃度が高いほど、プラトー領域の電流値が上がる。
- 表面粗さの測定から、1:9が最適な組成。
(これ以上のフッ酸濃度の上昇は、面精度が悪くなる(水も増えるから?)

5) EP液の攪拌速度, 流速

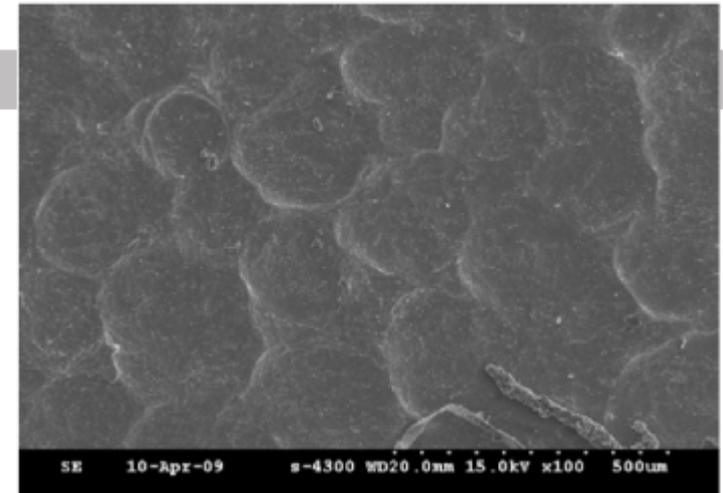


- 溶液の攪拌速度を上げると分子の対流速度が速くなるので、反応速度が上がる。
- 対流が速くなると、溶液の粘度が下がり拡散層は薄くなる。
 - >> プラート領域の電流密度は高くなり、EP反応は速くなる。
 - >> 拡散層が薄くなったことで溶質分子の表面濃度は高くなり、反応速度が上がることで電流が高くなる。(= 拡散層の電気抵抗が下がる)

6) アノード，カソード電極間距離



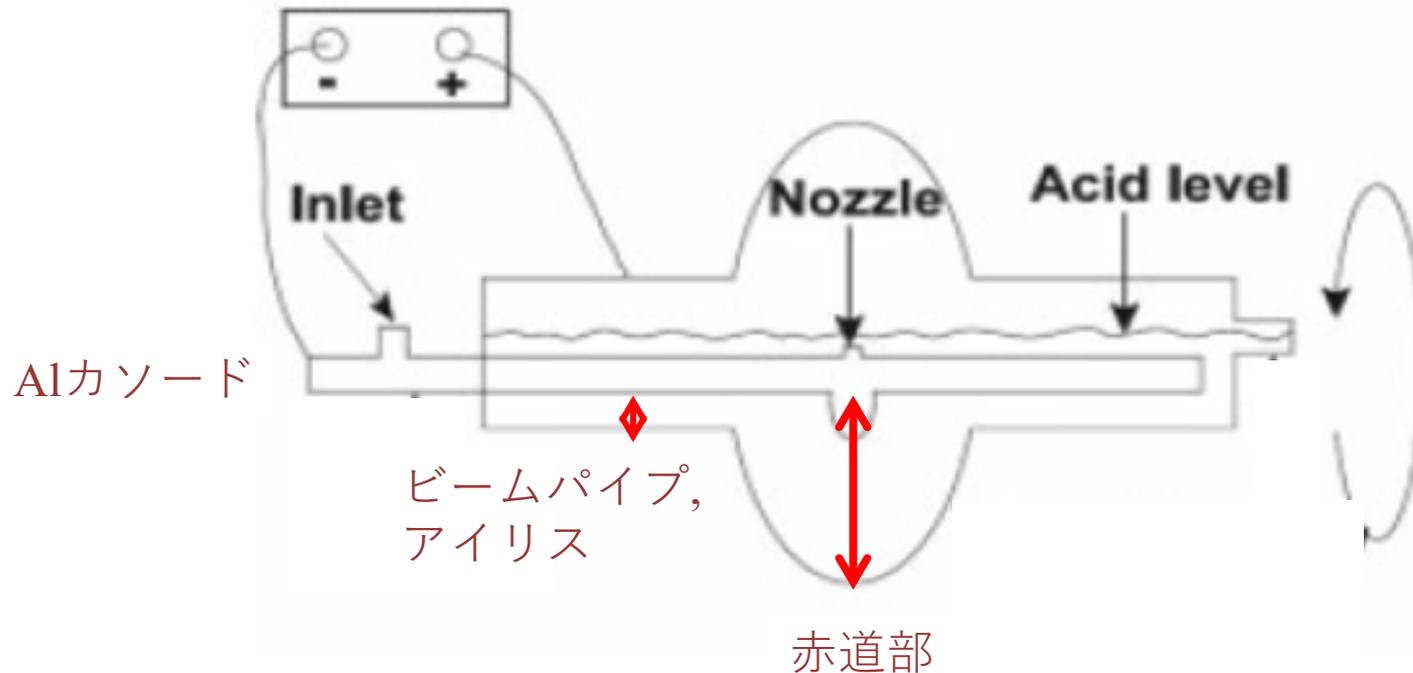
Nitinol (Ni-Ti合金)表面の水素気泡跡



2019 W. Han, et al.

- EP液の電気抵抗は拡散層のものよりも小さいが，それでも電極間距離が短い箇所の方が電流密度は高く，平滑性は良くなる。
- ・
- 距離が短すぎると，カソードから発生する水素ガス気泡がアノードに吸着して，EP反応が妨げられて，表面がガタガタになる。
(カソードバックなどが必要)

6) アノード，カソード電極間距離: Nb空洞

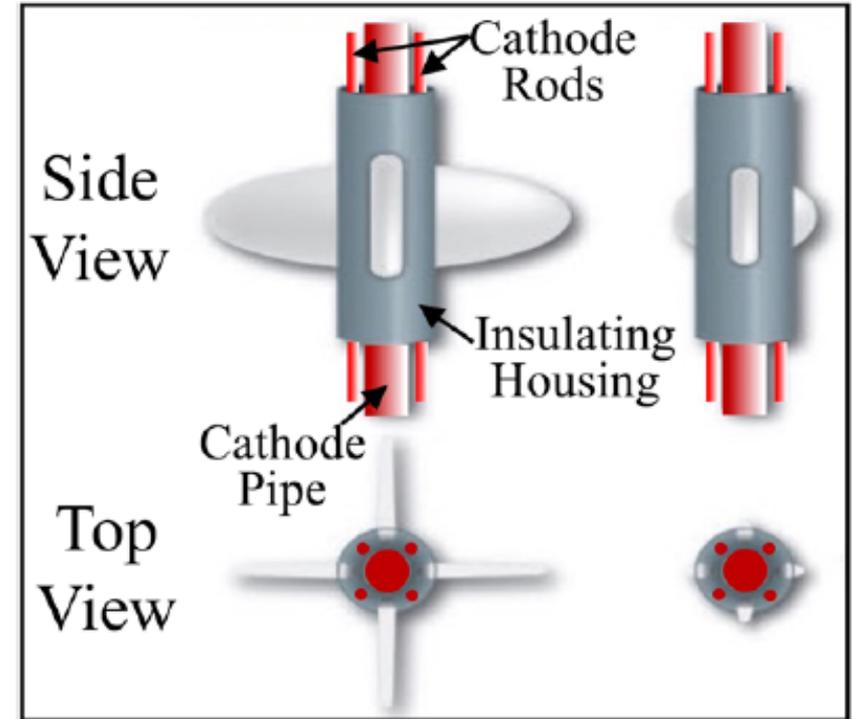
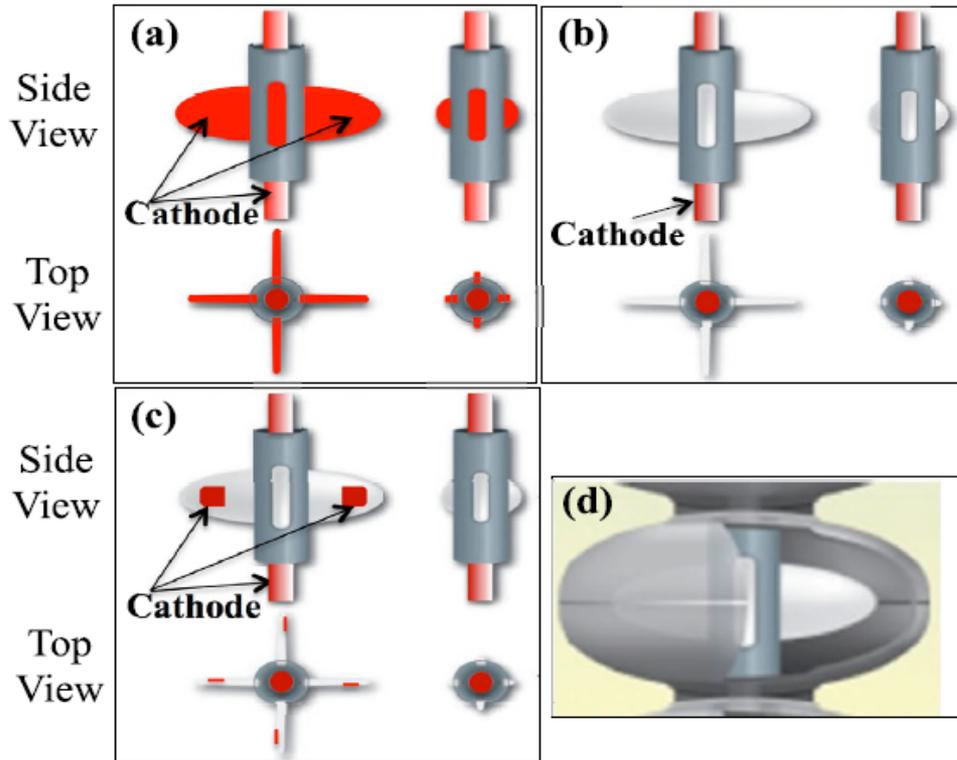


- Nb空洞のEP処理の問題点として，空洞の部位によって電極間距離が異なることとなるため，研磨量がばらつく。
- 円柱型のAlカソードは空洞中心に位置するため，空洞のビームパイプ，アイリス部は赤道部に比べてカソードからの距離が短いため研磨量が多くなる。
>> 赤道部の溶接痕を消すために，アイリス部をかなり削らなくてはならない。

忍者カソード

NC4 (最終形?)

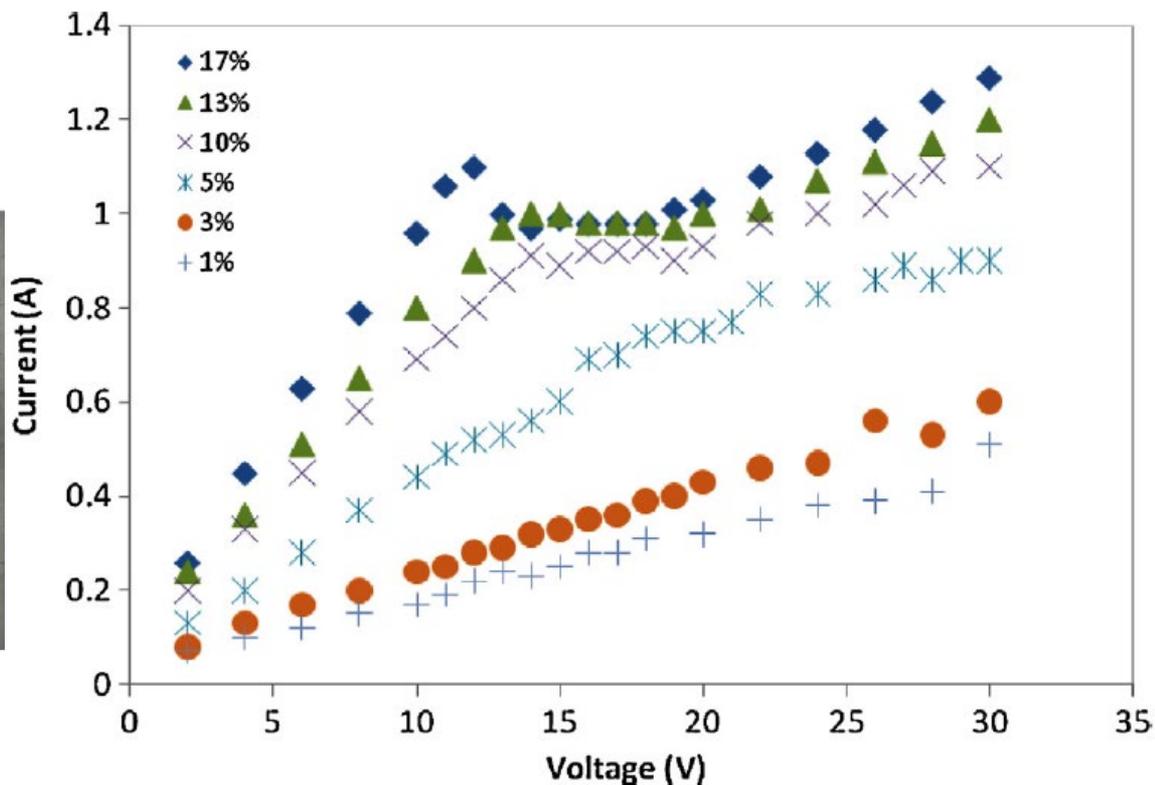
2017 V. Chouhan, et al
2019 V. Chouhan, et al.



- 忍者カソードはAlカソード表面積を広げる
 - >> 同じ電圧条件で、Nbアノードの電流値が上がる.
 - >> Al電極の過電圧が小さくなるので硫黄粒子の生成が抑えられる.

電極の面積比(アノード/カソード)

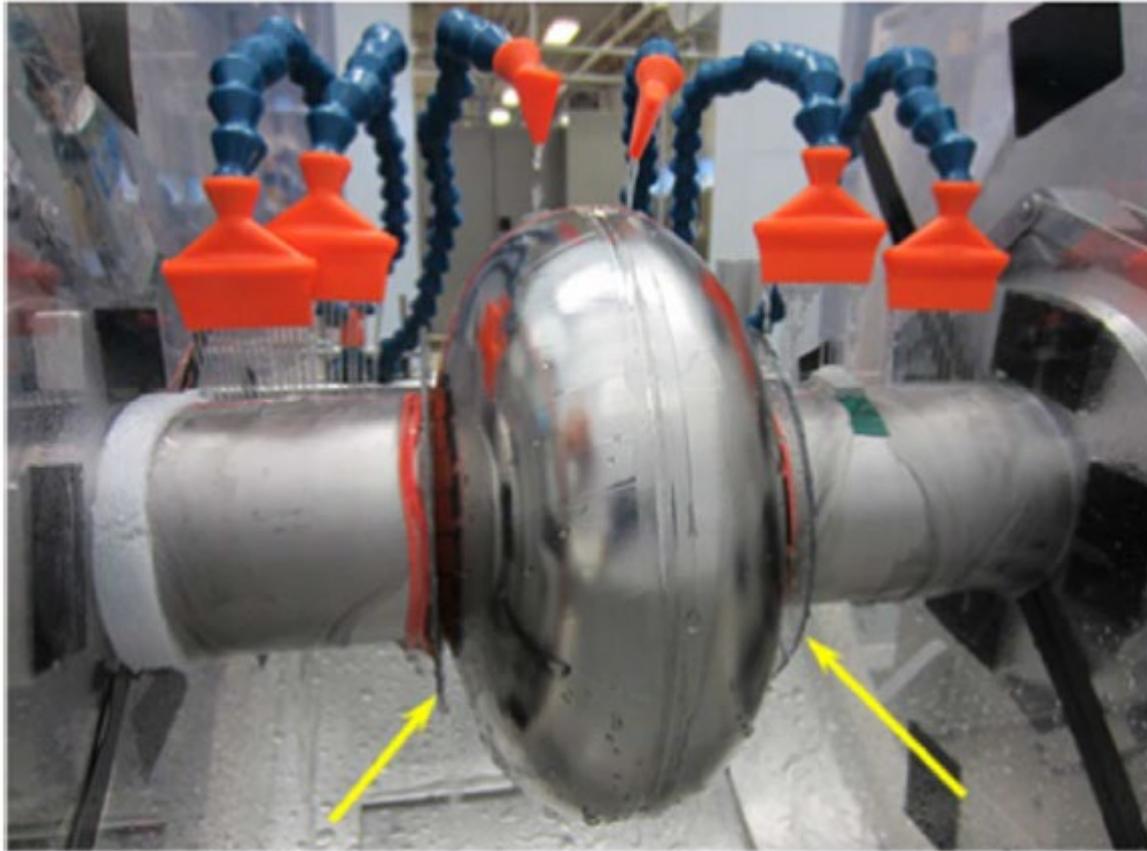
2013 S. Jin, et al



- アノードの面積比が小さいと、カソード側の電流密度が大きすぎるため、アノード側の電流密度も上がらず、I-Vカーブのプラトー領域が見えなくなる。

冷却水で温度差をつける

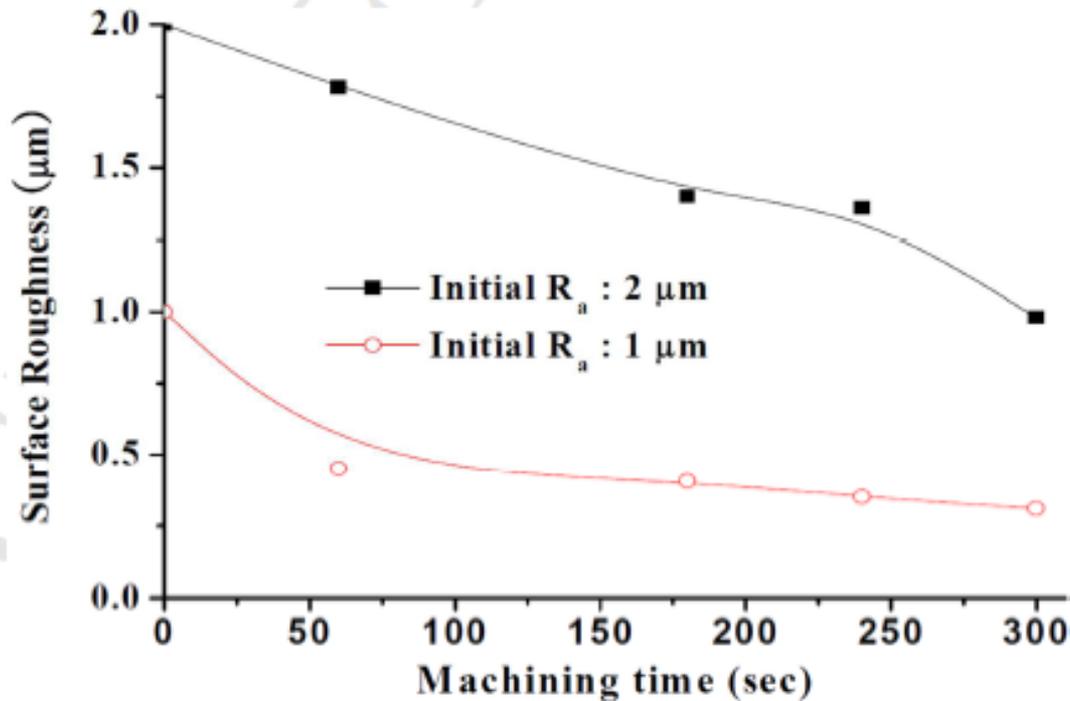
2017 A. Crawford, et al



赤道部よりビープパイプとアイリス部を重点的に冷やすことで、研磨量の差を小さくする。

7) 処理前の表面粗さ

Nitinol (Ni-Ti)



2019 W. Han, et al.

どちらも300 s後はほとんど粗さは変わらない。

>> EP処理による表面平滑性には、処理前の表面粗さに依存する。

- $100 \mu\text{m}$ などの大きな構造の研磨には向かない。

>> 局所構造が滑らかになるだけで、その構造物自体は消えない。事前に機械研磨などが必要。

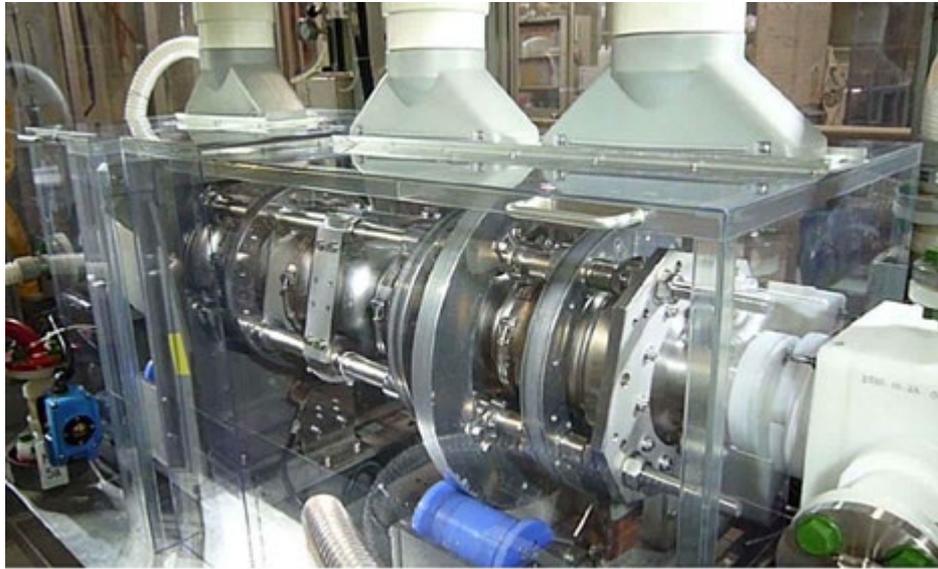
- $0.5 \mu\text{m}$ 以下の小さい構造の研磨には向かない。

>> 凹凸が小さすぎて、溶質分子の拡散濃度に差が付かないから。

(粘性層の厚みが数十 μm)。実験条件を変えて、粘性層を薄くする必要。

低温EPとEP反応の同期現象

空冷式



水冷式 (純水の掛け流し)

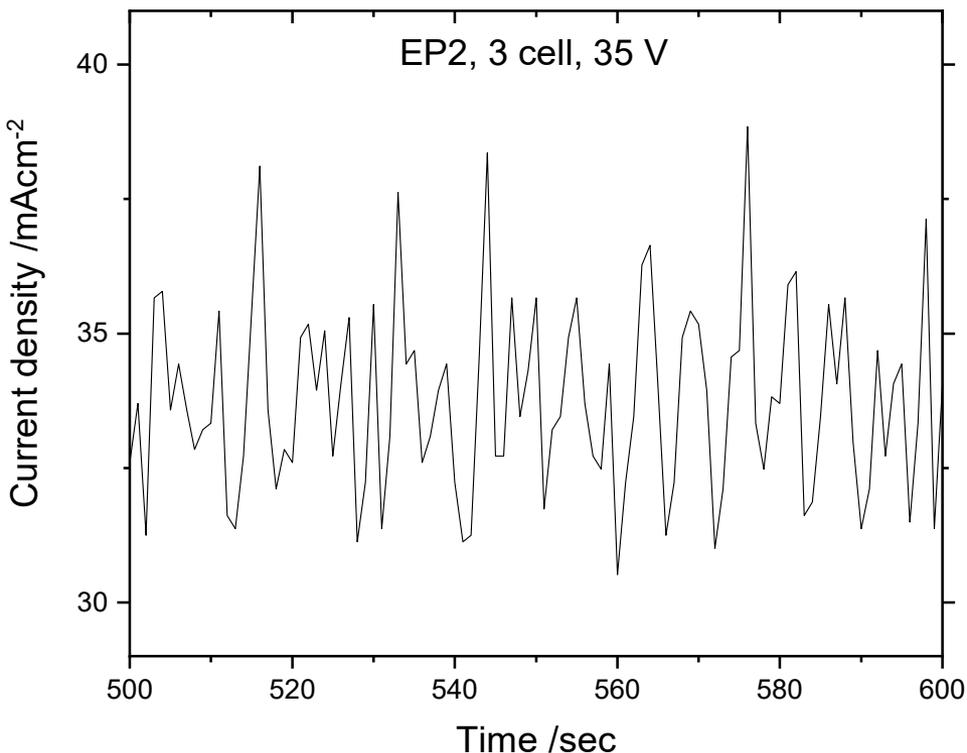


Nb空洞のSRF性能を引き出すには低温EPが適している

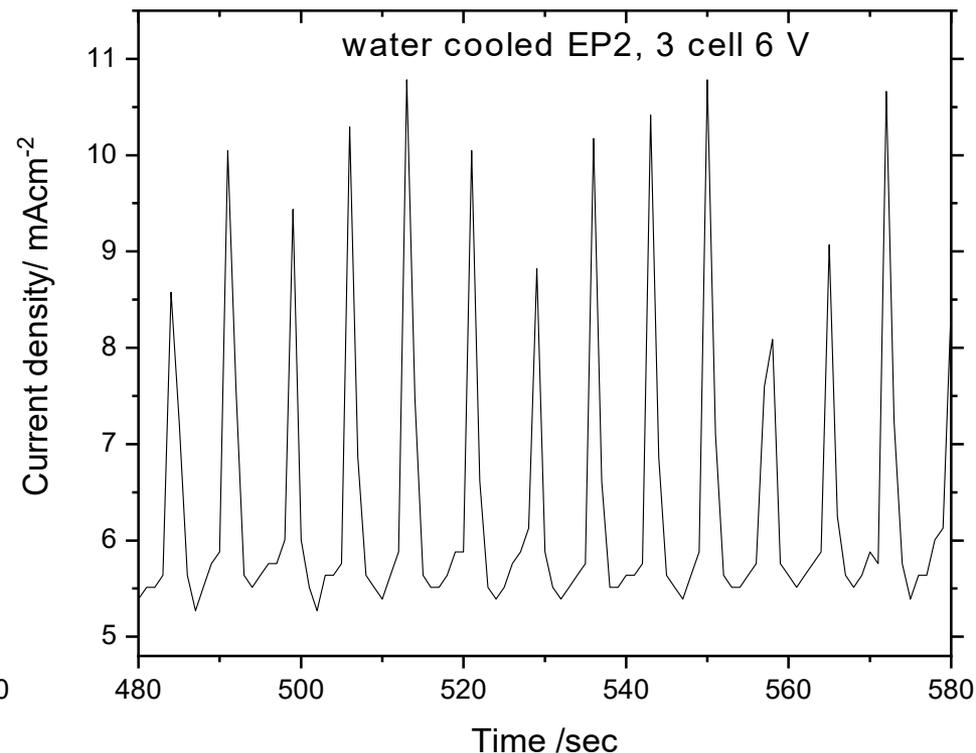
- 低温条件は反応速度(研磨速度)が遅く、面精度の追求には適していない。
- Nbの水素の取り込み量が減る
- 水浴でキャビティごとの温度差が小さくなり、より均一的な研磨ができる
- EP液の攪拌が小さくなり、Nb表面のピットの生成頻度が低くなる

電流-時間信号の同期現象

空冷 (~30 ° C)



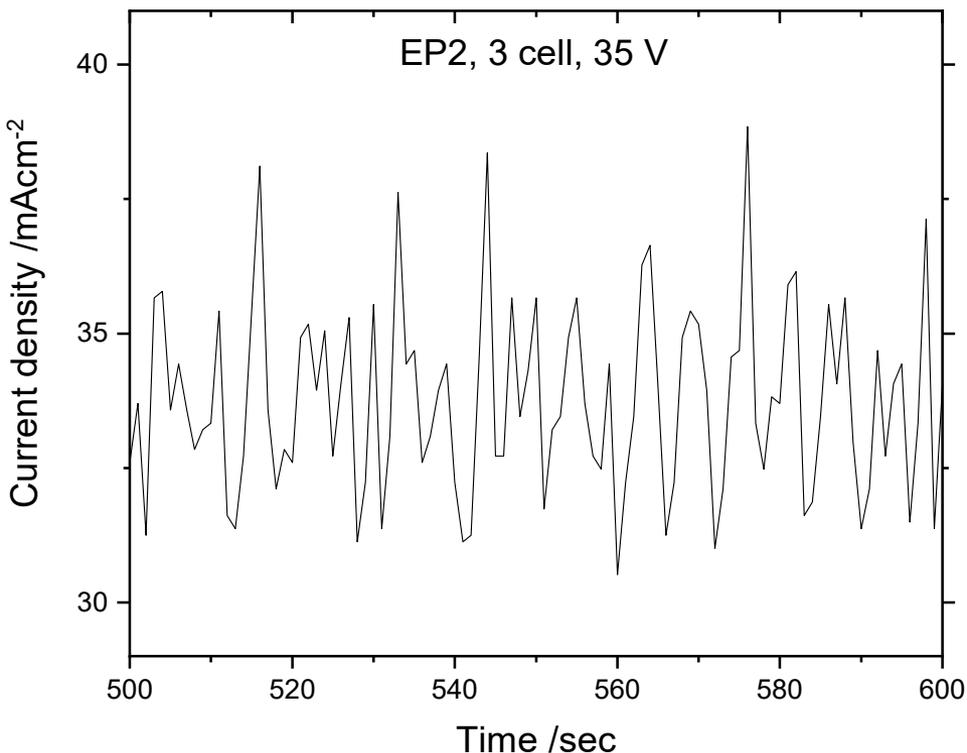
水冷 (~15 ° C), 周期: ~10秒



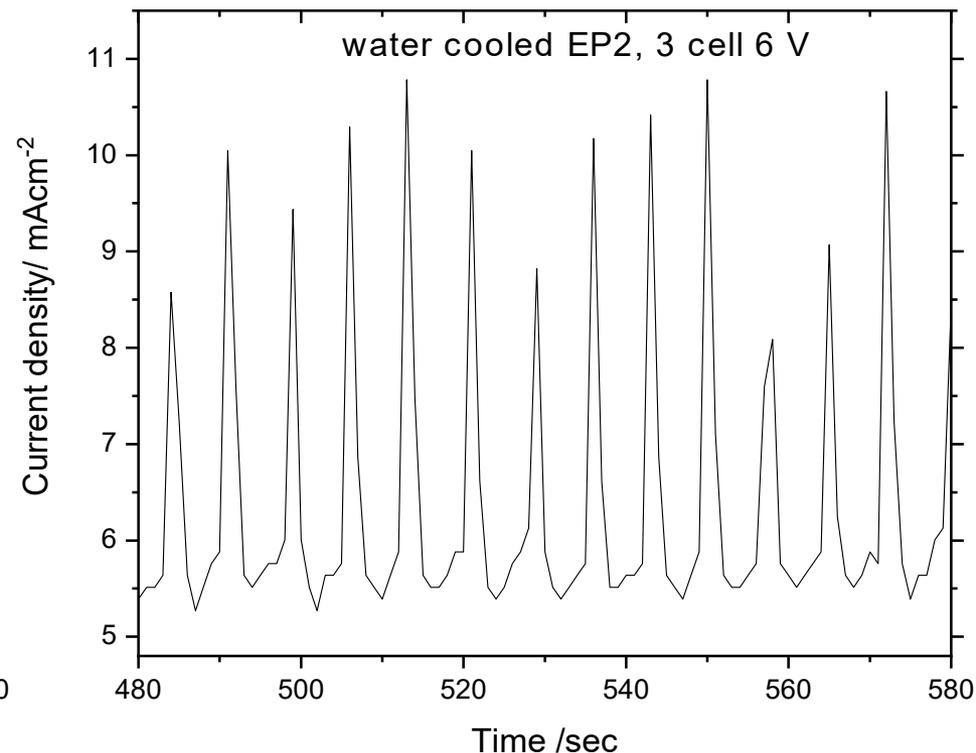
- 実験条件を最適化させると、電流-時間信号に周期性(~10秒)が表れる.
- この周期性は、Nb上の酸化膜の生成とフッ化物による溶解という現象が、Nb空洞上を幅広い領域で同期していることを反映.
- **同期(引き込み効果)**: ある程度固有振動数が近いものが互いに干渉して、振動数と位相が時間とともに合ってくる現象.

電流-時間信号の同期現象

空冷 (~30 ° C)



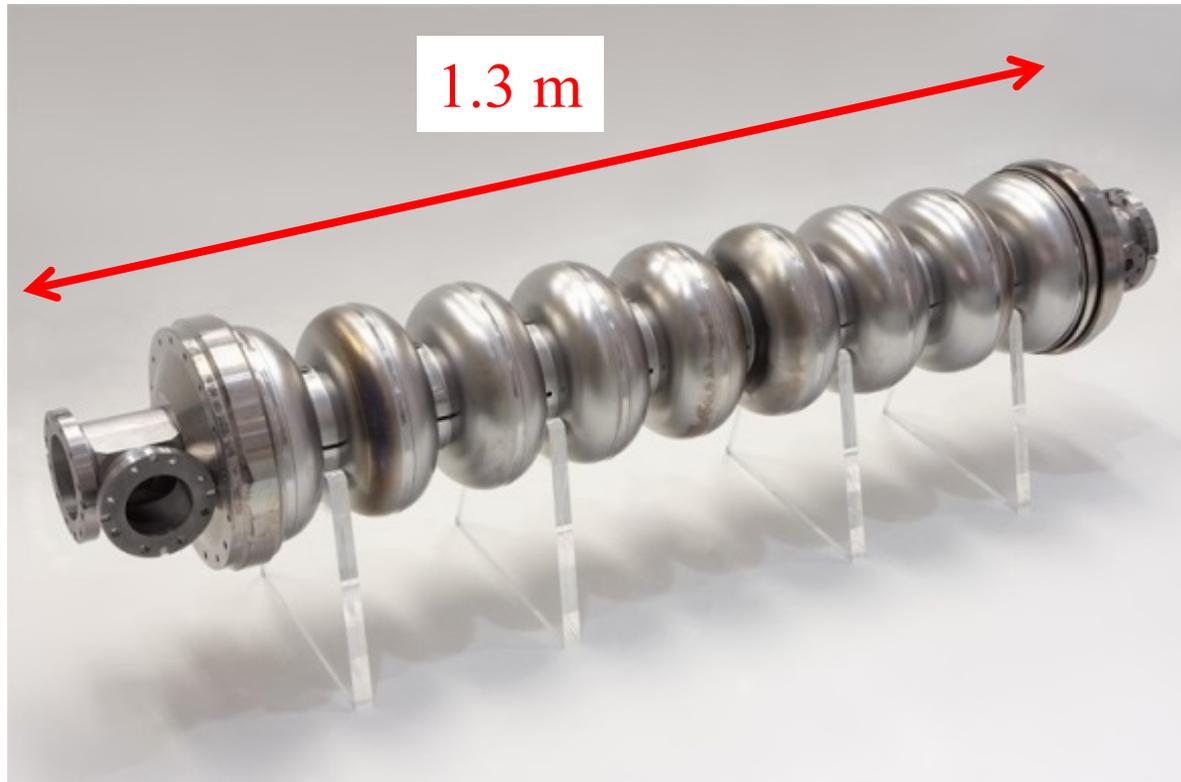
水冷 (~15 ° C), 周期: ~9秒



- **同期現象(引き込み)**: ある程度固有振動数が近いものが互いに干渉して、振動数と位相が時間とともに合ってくる現象.
- この同期状態は反応ポテンシャルの局所最小値(**中間状態**)であり、温度が上がるとエントロピーの寄与が勝って起こらない.
- 同期現象は様々な自然現象でも見られる.(橋の上を歩く人間の歩くテンポなど)

電流-時間信号の同期現象

疑問: 空洞の全ての箇所で同時に電極反応が起こっているのか?



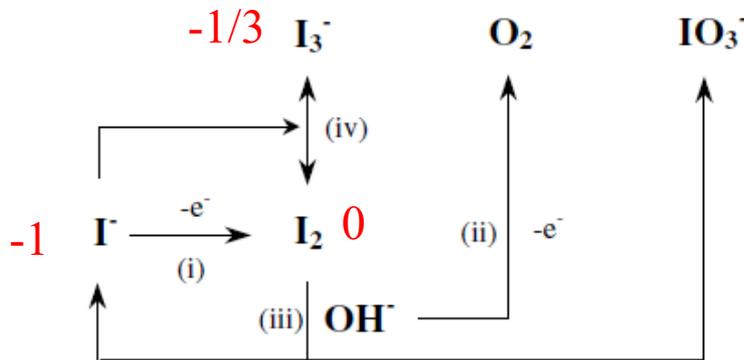
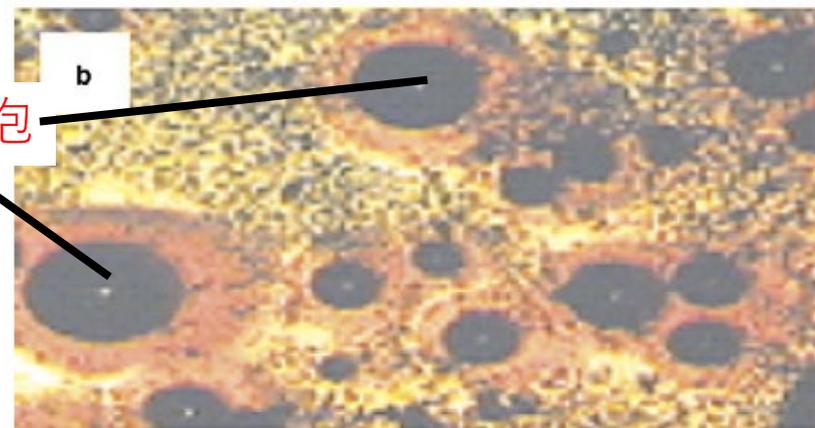
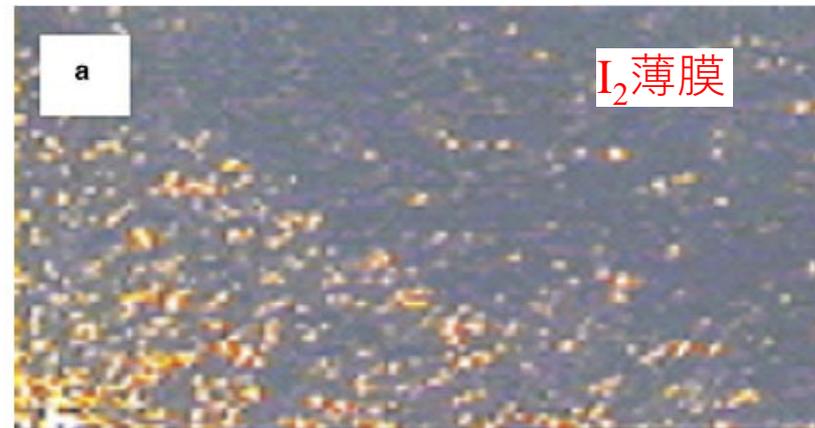
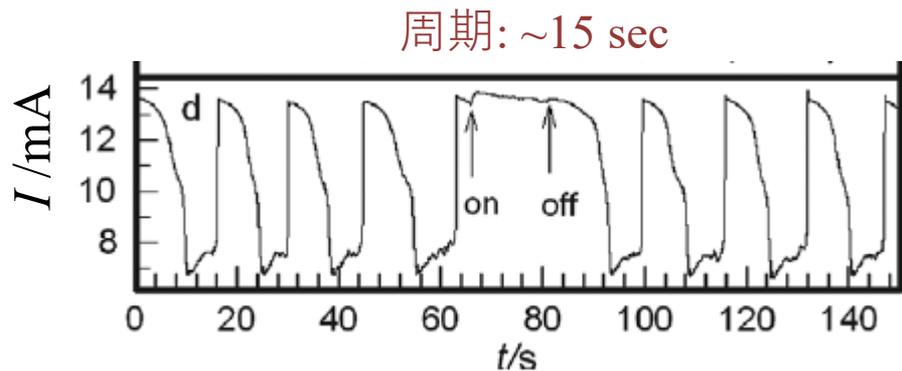
- >> 小さい円形基板や, 3セル空洞で起こるが, 9セル空洞では起こらない.
- >> どの程度の空洞表面で反応が同期しているかは不明.

電流信号の振動現象と電極表面(2)

Pt表面でのヨウ素の吸着と剥離



a) I₂薄膜生成, b)剥離



2006 S. Chen, et al

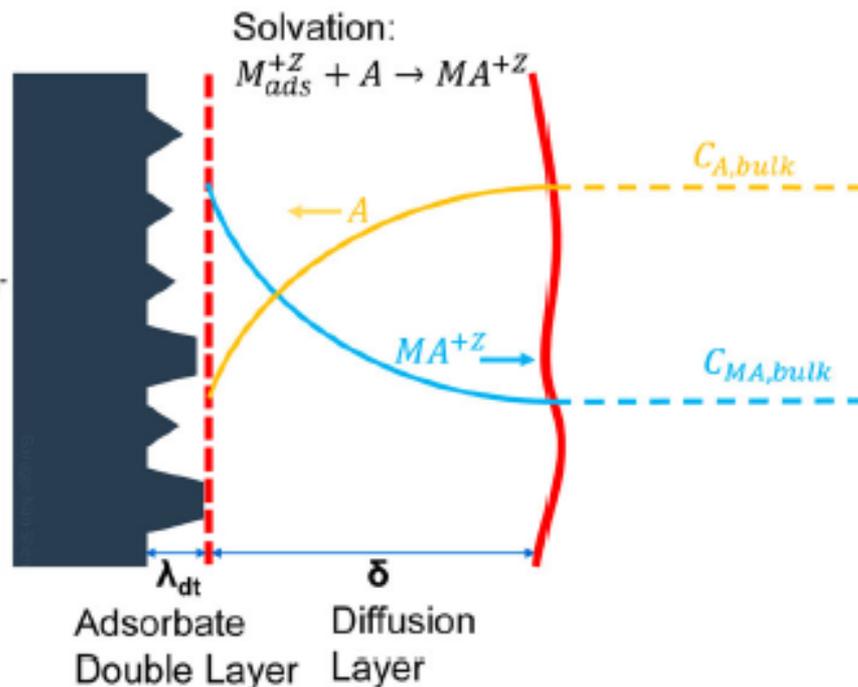
- 観察領域では幅広い領域で反応が同期している。

電解反応における電流-時間信号の周期性

多くの金属で、電解反応の電流信号の振動周期は10~15秒程度。
意味することは?

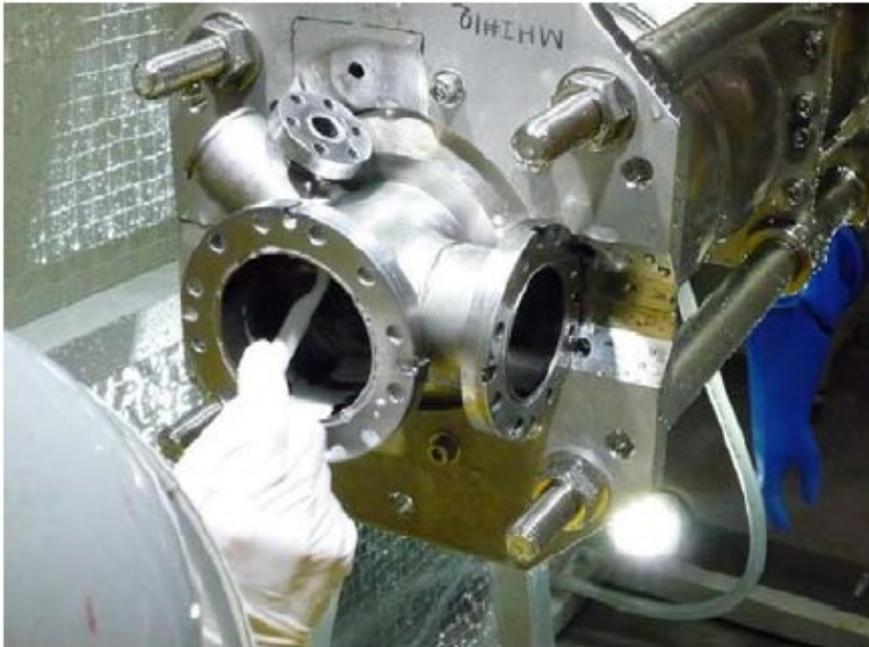
- 電流値のスパイク: 金属表面が酸化されるのにかかる時間 (短い, 1秒未満)
- それ以外の時間: 表面でフッ化物や塩化物などの反応律速となる分子が拡散で供給され続け、酸化膜を掘り尽くす(溶解する)のにかかる時間 (長い)
(電圧を上げると周期が長くなる = 酸化膜が厚くなったから)

>> 周期時間が類似しているのは、それらの表面反応の機構、酸化膜の厚み、律速となる分子の拡散速度、拡散層の厚み、粘度などの物理化学的性質が類似しているから。



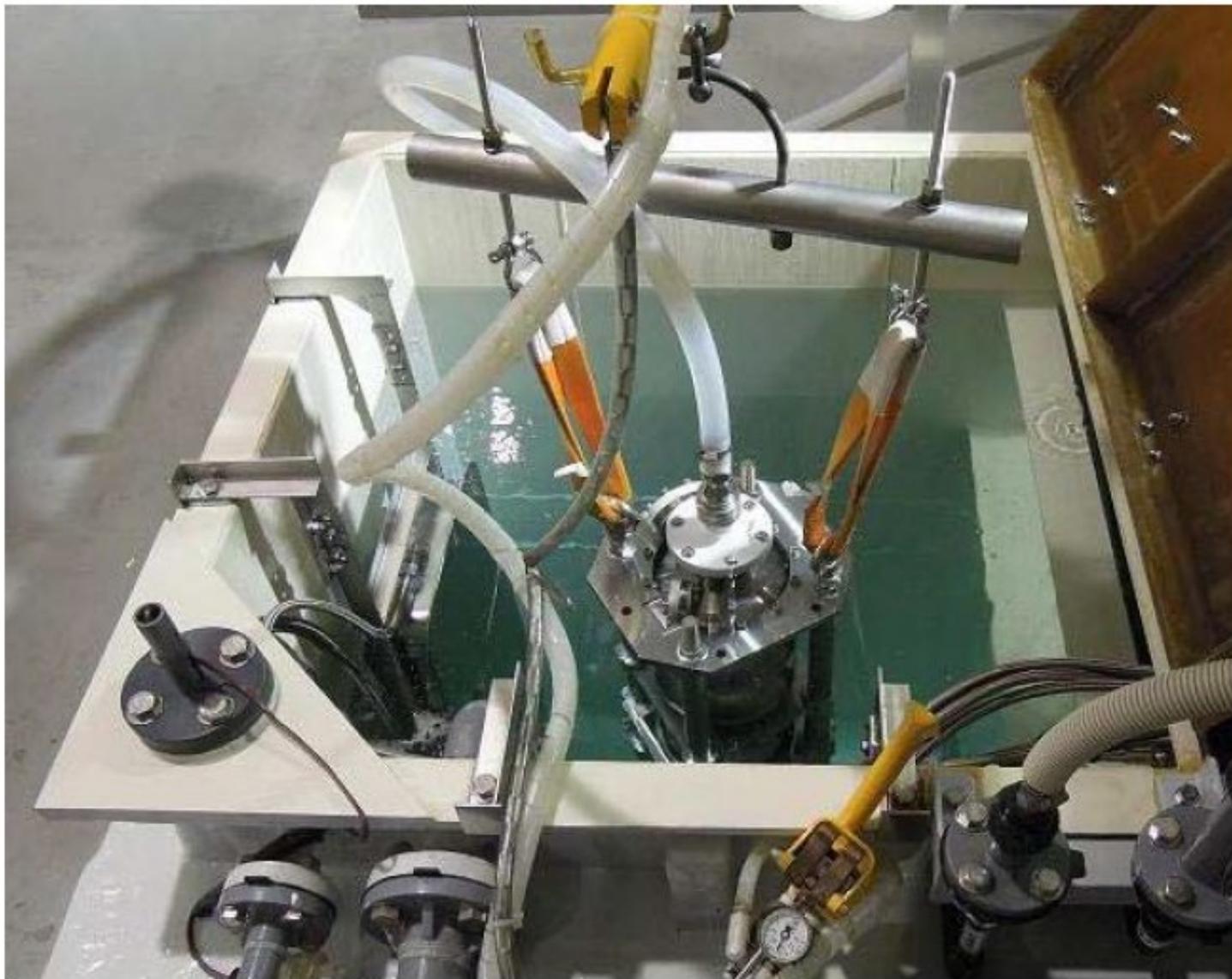
EP処理後の空洞の洗浄

ビープパイプはゴミが残りやすく、ブラシ洗浄



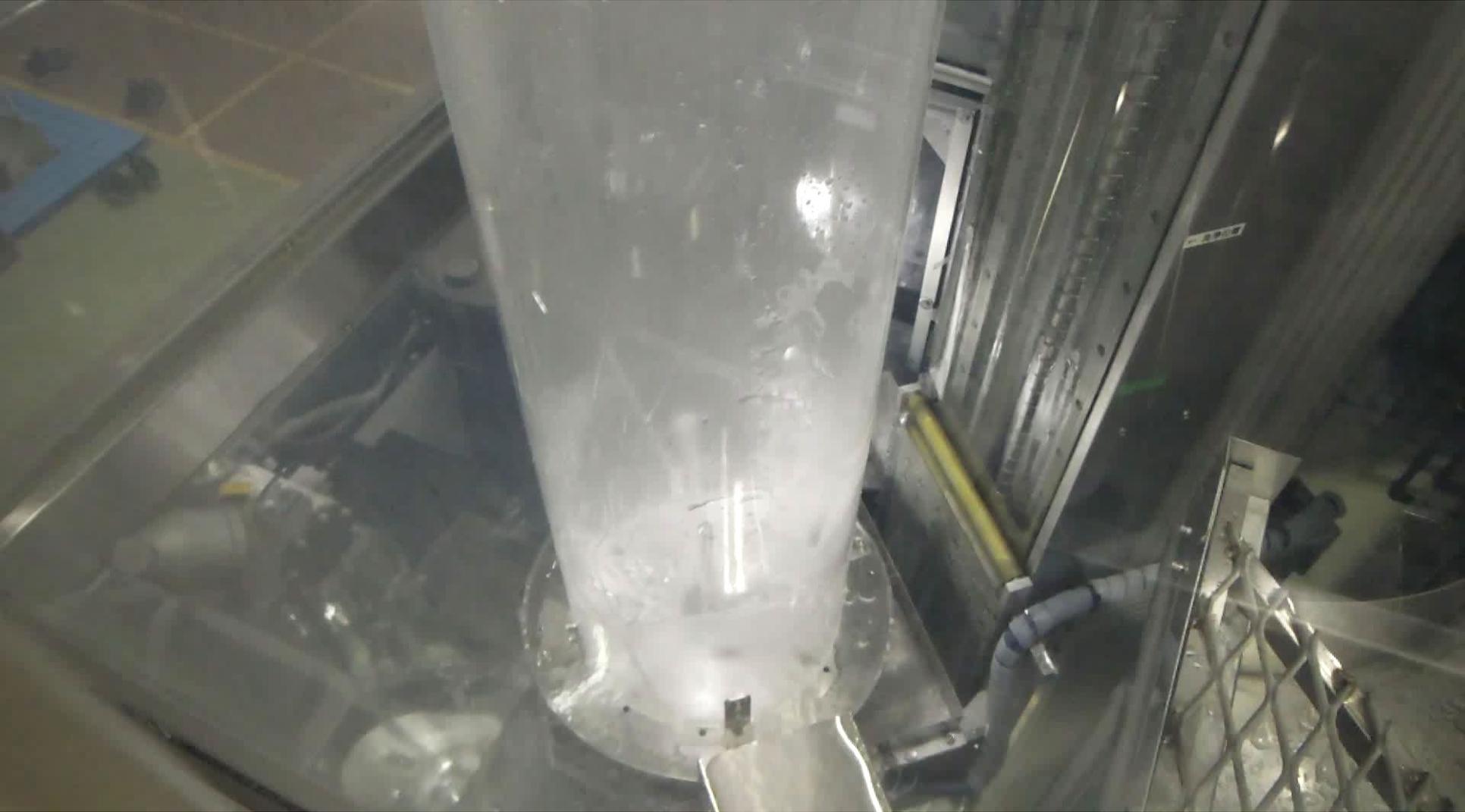
ゴミ: 酸化Nb, 硫黄粒子, 塩など

超音波洗浄 洗剤FM-20 (2wt%), 50 ° C

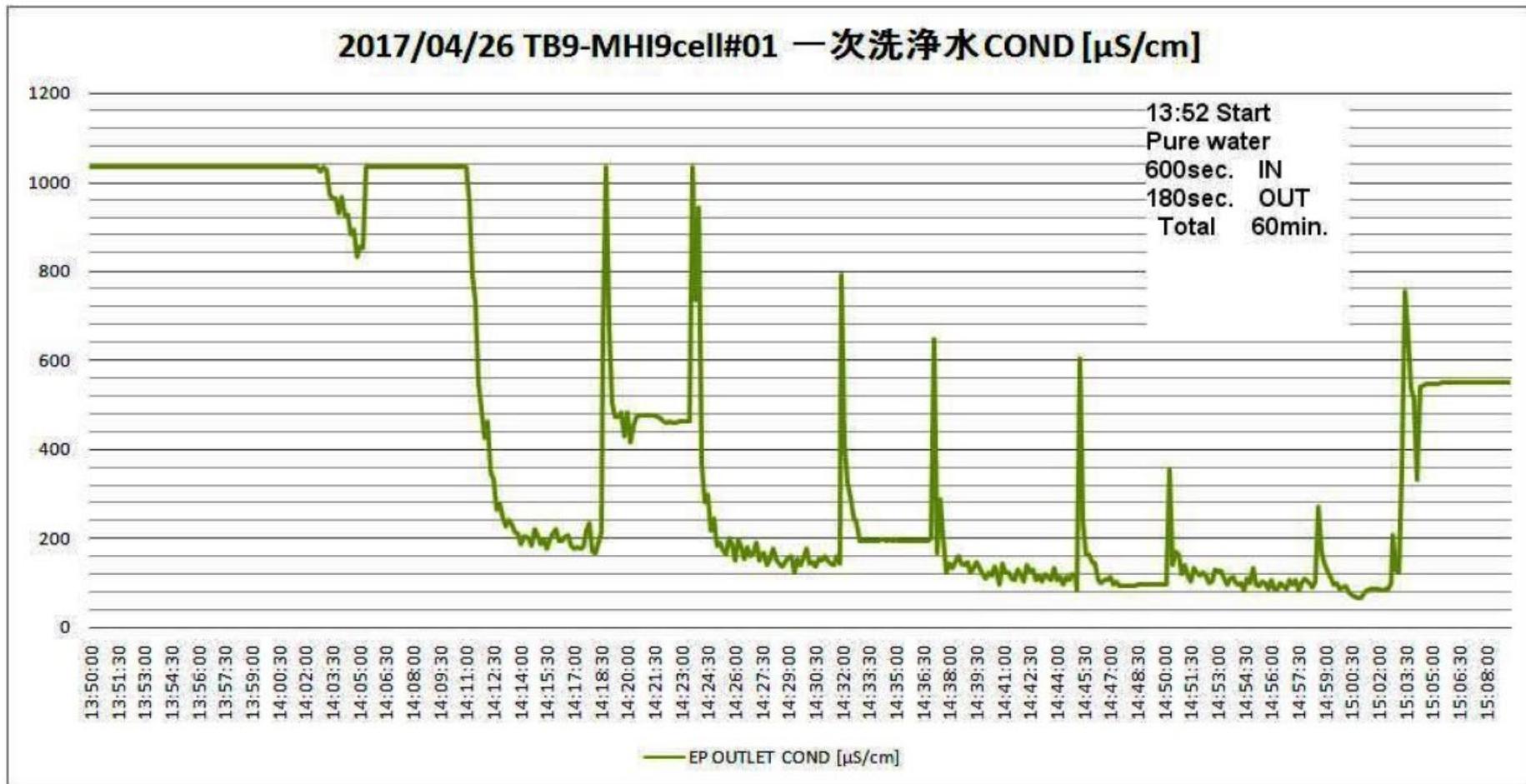


超純水での高圧洗浄





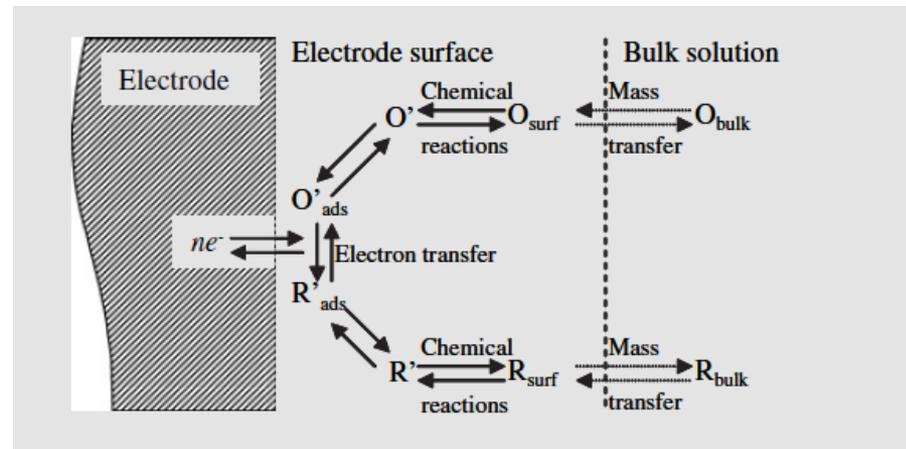
高圧洗浄中の排水の電気伝導度とパーティクルカウンターで洗浄をモニタリング





結語

- 本講義では，超伝導Nb空洞の表面処理に用いられる電解研(EP)処理について，最新の研究成果を含め，可能な限り分子論的に説明し，各実験パラメータに関する解説を行った。
- 電極表面上の電解反応メカニズムは，金属表面が電子移動で酸化され，アクセプター種と結合して金属塩イオンとして表面から溶解し，拡散層を通過してEP液に拡散される。
- この電解反応が”研磨”として機能するには，**表面上の凸部と凹部で反応律速となる分子の拡散濃度が十分に差がつくことができるサイズの拡散層の厚み**でなければならない。
- この反応の速度は，拡散層内の分子(アクセプター種，金属塩イオン，水分子など反応に関わる溶質分子)の拡散速度と金属酸化膜の厚みによって決まる。
- つまり金属のEP反応を制御するとは，各実験パラメータを最適化することで，表面上の酸化膜，拡散層と層内の分子の拡散を制御することである。



ご清聴いただき，ありがとうございました。

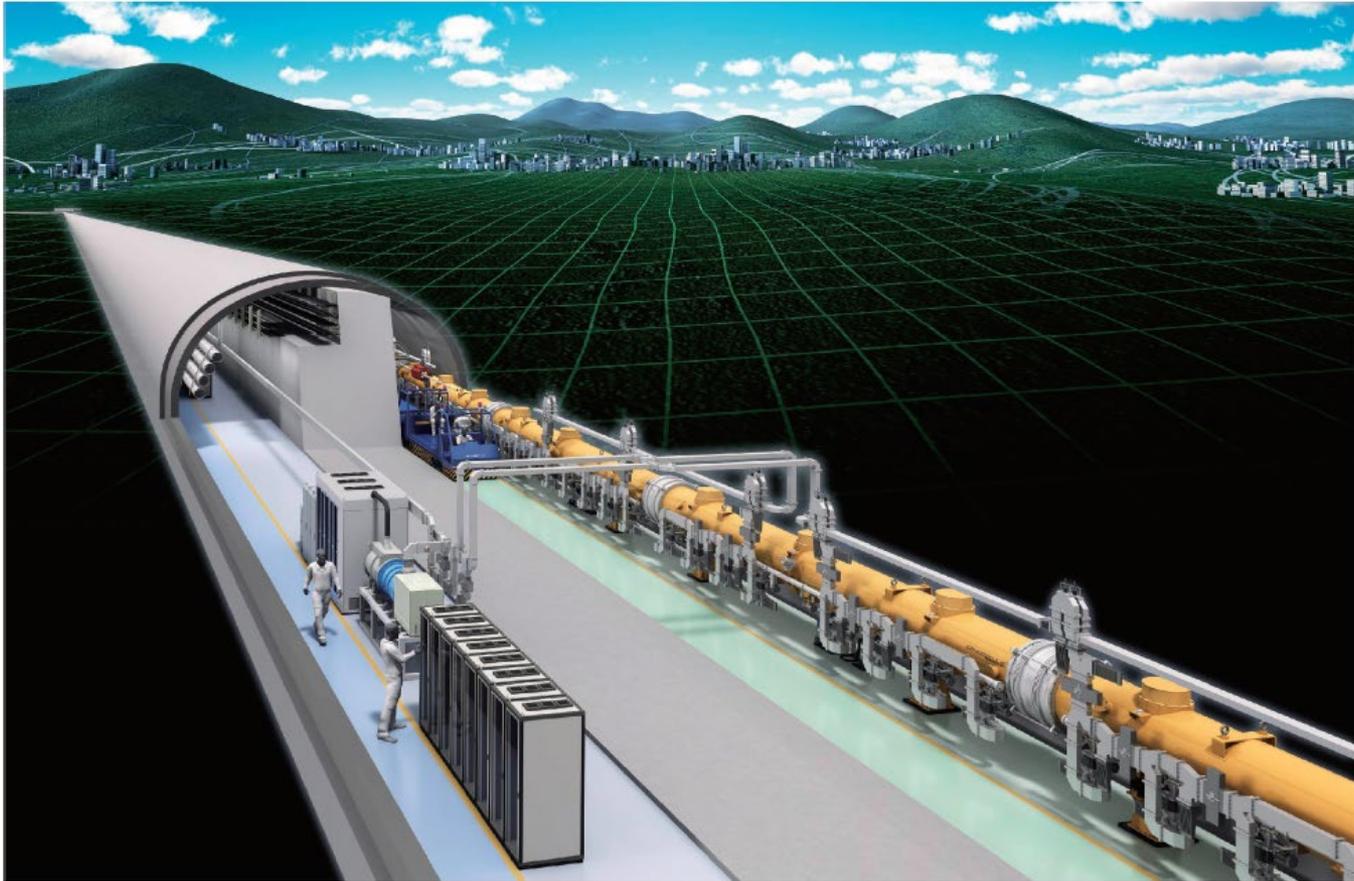


TABLE I. The measured dynamic viscosity of 1:10 HF/H₂SO₄ electrolyte and calculated diffusion coefficient of fluorine at 1°C, 9°C, 19°C, 30°C, 41°C, and 50°C.

Temperature (°C)	Dynamic viscosity ^a (cP)	Diffusion coefficient (m ² /s)
1	45	2.69×10^{-12}
9	38	4.86×10^{-12}
19	29	8.77×10^{-12}
30	22	1.29×10^{-11}
41	20	2.83×10^{-11}
50	18	2.90×10^{-11}

F- $1.46 D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 25 C
ion in water 1×10^{-7}