

超伝導空洞の表面処理: 電解研磨

1. 緒言

本講義では、国際リニアコライダー (International Linear Collider (ILC)) で電子・陽電子の加速に用いられるニオブ(Nb)の超伝導空洞の表面処理法である電解研磨(electropolishing (EP))について紹介する。EPによる表面処理は、空洞の超伝導ラジオ波(Superconducting Radio Frequency (SRF)共振性能(ILC スペック(周波数 1.3 GHz で加速電場勾配 (31.5 MV/m \pm 20%), Q 値 (10^{10}))を達成するためには必須な工程である。EPを行うことで Nb 表面は構造的に滑らかになり、また酸化皮膜で覆われることで物理化学的に安定化する。EP 処理はその歴史が非常に古く、幅広く使われている技法でありながら、関係する実験因子があまりに多く反応機構も複雑なため、全ての EP 処理にあてはまるような原理は限られている。しかし実験条件を効率良く最適化し、安定的に EP 処理を行うためにはその原理、特に分子論に基づく反応機構の理解が必要である。そこで本講義では、様々な最新の EP 処理に関する研究報告を基に、可能な限り分子論的な解説を行うことで、その理解の一助としたい。

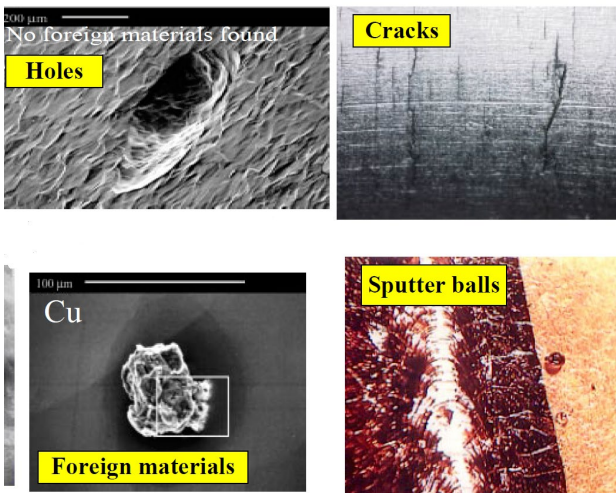


Fig. 1 機械研磨後の金属表面の構造物. 文献 [1]より.

2. なぜ Nb 空洞に EP 処理が必要か

Nb 空洞の高い SRF 性能を実現するためには、空洞内に照射したマイクロ波が散乱などで損失されないように、空洞表面が平滑である必要がある。ILC に用いられる 9 セルの Nb 空洞は、各 Nb パーツを電子ビームで溶接して製作する。そのため、製造された空洞の表面には、溶接痕、傷、異物、ピットなど様々な構造がある。Fig. 1 に様々な要因による金属表面上の構造物を示す^[1]。そこでまず空洞内面をグラインダーで磨き(機械研磨)、それらの表面構造を削りとって滑らかにする。しかし機械研磨で処理した Nb 表面は、結晶構造が壊れていたり歪んでいたりするため、たとえ平滑であったとしても高い SRF 性能は得られない。この機械研磨による Nb 表面の結晶構造への影響はダメージ層と呼ばれ、Fig. 2 が示すように表面から 100 μ m 程度続いている^[2]。このダメージ層を表面の結晶構造に影響を与えずに除去するためには、非接触な研磨法が必要となる。

Nb 空洞表面の非接触な研磨法として、かつては緩衝化学研磨法(Buffered Chemical polishing (BCP))がよく用いられていた。これは、HF(48wt%)、HNO₃(65wt%)、H₃PO₄(85wt%)を 1:1:1(体積比)で調製した研磨液で Nb 表面を溶解することで、比較的平滑な表面が得られる手法である^[3,4]。フッ酸は Nb 表面酸化膜の溶解に、硝酸は Nb 表面の酸化に、粘度が高いリン酸は反応速度を遅くすることで処理を制御しやすくする役割がある。この研磨法の利点として、非接触で研磨速度が速く、作業が単純であるなどが挙げら

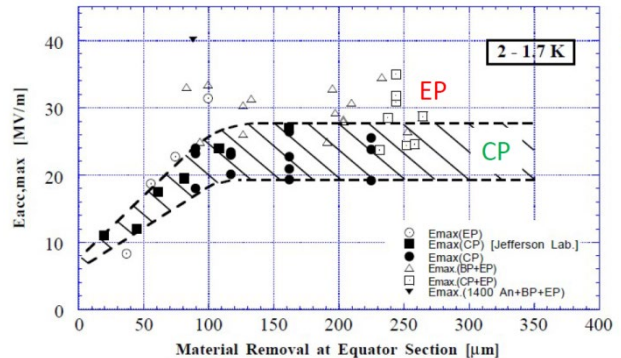


Fig. 2 Nb 表面研磨深さと加速電解の相関. 文献[2]より.

れる。その一方、短所として反応速度が速すぎて研磨量を完全には制御できない、Nb 表面の結晶面ごとに研磨液への反応性が微妙に異なるため、反応が進むと表面に結晶面が浮き出てきてしまい凸凹になってしまう(Fig. 3)などが挙げられる。そのため、機械研磨後の空洞の内面処理には適しておらず、高エネルギー加速器研究機構(KEK)では現在、あまり用いられていない。

BCP 処理に代わって Nb 空洞の表面処理に用いられるようになったのが、電解反応を用いる EP 処理である。研磨したい対象を作用電極としてアノードに用い、適切な対電極と電解液を用いることで、アノード側の酸化反応と表面上の化学反応を制御して研磨する手法である。アノード電極では酸化反応(金属が電子を失う)が起こり、カソード電極では還元反応(電子を得る)が起こる。研磨法としての EP 法の利点は、尖った表面構造が電解液に優先的に溶解するので優れた鏡面が得られる(Fig. 4)、電気化学反応なので結晶面ごとの反応性の差が小さい(Fig. 5)、電流密度で反応の進行を制御できるので研磨量を制御が容易、などが挙

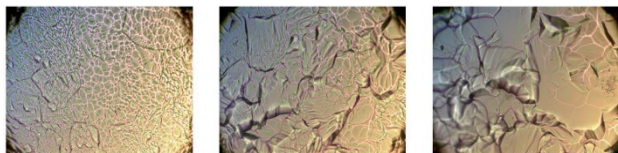


Fig. 3 BCP 処理による Nb 表面の顕微画像 (400x). 左から左から 1, 7, 20 min. 文献 [4]より.



Fig. 4 EP 処理前(左), 後(右)のネジ. 文献[5]より.

げられる。短所としては、9 セル空洞(全長 1.3 m)のような大きな材料に電解反応を行うには大がかりな設備が必要、1 回の処理で扱えるのは一つの試料のみ、CP 処理に比べて作業が煩雑である、などがある。Nb 空洞の処理においては、EP 設備を整えさえすれば、空洞のような大きく複雑な形状の表面を、結晶面をあまり浮き出させずに研磨ができる優れた表面処理法である。

金属表面への EP 処理の特徴として陽極酸化が挙げられる。Al や Nb のような金属の表面には大気下では厚さ数 nm の金属酸化膜が形成されている。この金属酸化膜は非常に硬く、また傷が付いても大気中では再生することから不動態膜と呼ばれ、表面の傷や腐食を防止する。また電圧を変えることで表面酸化膜の厚みを制御することが可能で、より丈夫な表面を作り出したり、光干渉で金属表面の色を変えたりすることが可能である。Fig. 6 に陽極酸化法で製作された様々な酸化膜の厚みの Nb 表面を示す。Nb 表面は酸化膜の厚みに応じて、光干渉で多様な色を示している^[6]。

3. 積算電流値での研磨量の制御

電流値はアノード電極からカソードへの電荷移動量(Q)の速度、つまり電極反応速度に比例する。そして EP 処理に適した電圧範囲(プラトー領域、後述)においては、積算電流値は研磨質量(m)

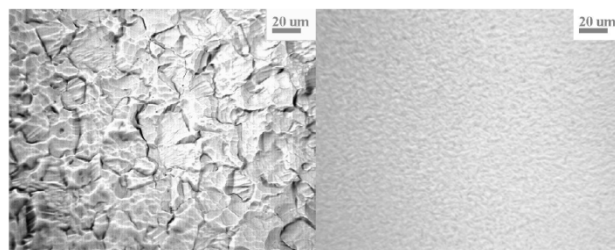


Fig. 5 BCP(左), EP(右)処理した Nb 表面. 文献[4]より.

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											

Fig. 6 陽極酸化による Nb 上酸化膜の厚みと色の相関. 文献[6]より.

にほぼ比例する。つまり $m \propto Q$ であり、これに Faraday 則を用いると式 1 になり、 m は電流値(I)と通電時間(t)で見積もることができる。

$$m = \frac{MIt}{nF} \quad (3-1)$$

ここで、 M は金属のモル質量、 n は反応の電荷数、 F は Faraday 定数を表す。Fig. 7 に各研磨量(1, 5, 50 μm)の EP 処理前後の Cu の走査型電子顕微鏡 (SEM)の断面像を示す^[7]。研磨量に応じて表面が大きく削れていること、また表面の凸部が優先して削れていることが表れている。

4. Nb 表面の EP 処理

4.1. 空洞処理に用いる EP 設備

一般的に、Nb 空洞の EP 処理には 1971 年に報告された H. Diepers らの反応レシピを基本とし^[8]、それを KEK の斉藤らにより Nb 空洞処理への最適化された実験手順が用いられている^[9]。すなわちアノードとして Nb 空洞を、カソードとして Al 電極を、電解液として HF(48wt%):H₂SO₄(98wt%)=1:9(体積比)の混酸を用いる。各極の主反応は以下のようなになる；

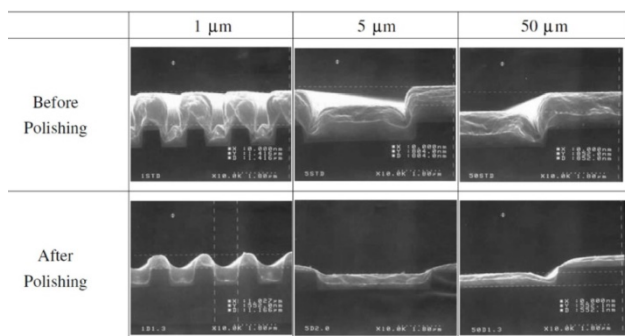
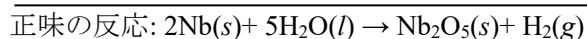
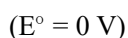
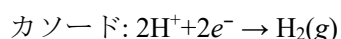
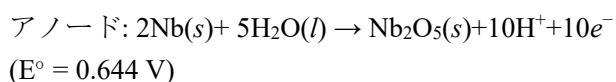


Fig. 7 EP 処理(1, 5, 50 μm)前後の Cu の断面 SEM 図. 文献[7]より.

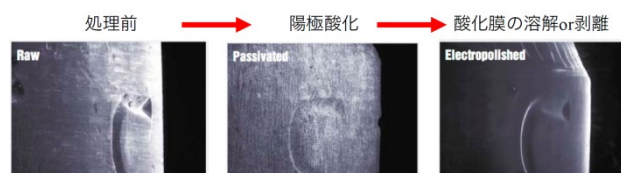


Fig. 8 EP 処理過程における SUS303 の SEM 像. 文献[10]より.

つまり、アノード側で Nb 金属は電子を失い、水と反応して酸化ニオブ(Nb₂O₅)を表面に形成し、カソード側では水素ガスが生成される。そして Nb 表面の酸化膜をフッ化水素酸が金属酸化イオン(NbOF₅²⁻?)として溶解させ、電解液中に拡散していく。つまり、Nb 表面の EP プロセスは、SUS^[10]、Si^[11]、Au^[12]等の多くの金属の反応と同様に、(1)電子移動反応による酸化膜の形成、(2)酸などによる酸化膜の溶解反応である(Fig. 8)。実際の系ではこれらの主反応に加えて多くの副反応が起きており、Nb は多様な酸化数、配位状態で溶存していると考えられる。

次に Nb 材の EP 処理に用いる設備を紹介する。Fig. 9 に実験室での Nb の EP 処理の写真を示す。容器中央にアノードの Nb 板があり、容器両脇にカソードの Al 電極が設置されている。写真は通電している状態を示して、両側の Al 電極から水素ガスの気泡が EP 液表面に噴き出している。Fig. 10 に KEK の STF 棟に設置されている Nb 空洞処理用の EP 設備の写真を示す。Nb 空洞は横向きに設置され、空洞の中の高さ 6 割程度まで EP 液が満たされ、通電中は EP 液は循環されている。カソードには Al の筒を用い(Fig. 11)、筒の中から空洞内に EP 液を送り込んでいる。そして表面を均

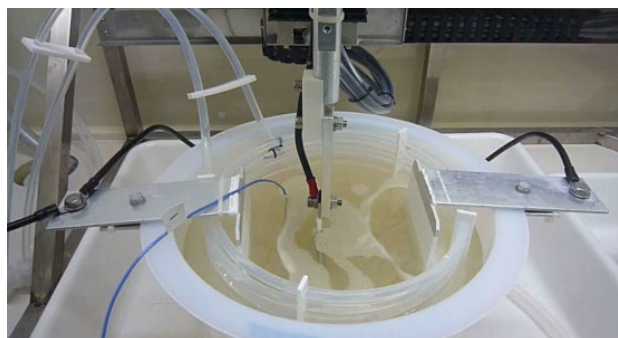


Fig. 9 実験室での EP 設備. 容器の中央に Nb アノード、両端に Al カソードが設置されている.

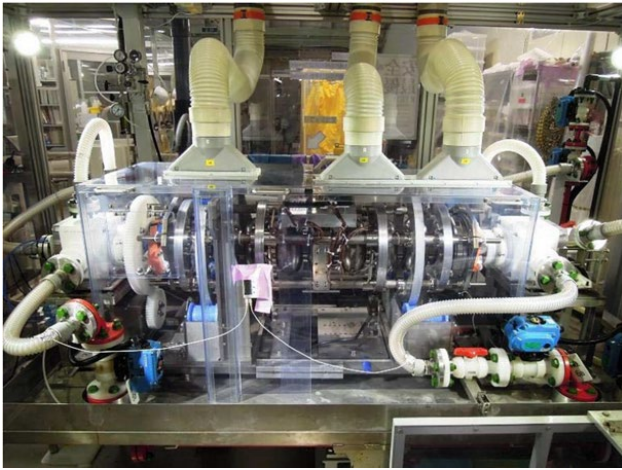


Fig. 10 Nb 空洞用横型 EP 設備.

一に処理するために、空洞は 1 rpm で回転されている。Al 電極から発生する水素ガスの気泡が Nb 表面に付着すると EP 反応が妨げられて、表面が凸凹になってしまう。それを防ぐために Al 電極はフッ素樹脂製のカバー(カソードバック)で覆われており、水素ガスの気泡が捕集されている(Fig. 11)。EP 液はリザーブタンク(内面:フッ素樹脂コー

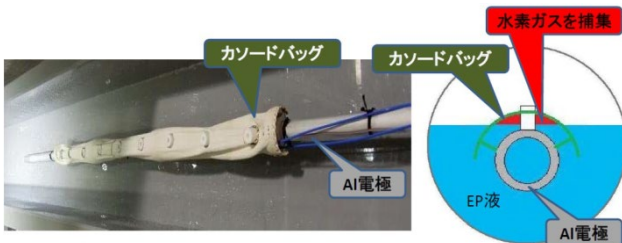


Fig. 11 Nb 空洞処理用の Al カソード. カソードは水素ガスを捕集するテフロン製のカソードバックに覆われている.



Fig. 12 EP 液用の鋼管. 中にテフロンの内管が入っている.

ト)に 2000 L 程度貯められていて、9 セル空洞で 15 L/min 程度の流速で循環されている。EP 液は人体に非常に危険であるので、非常時のリザーブタンクからの漏洩に備えて樹脂製のカバーと防液堤が、さらに EP 実験エリア全体に防液堤が設置されている。EP 液の配管は全てフッ素樹脂製の内管が用いられている(Fig. 12)。EP 反応の進捗で EP 液の温度が上がっていくことを防ぐため、EP 液は常に冷却用循環水と熱交換されていて、液温が 13 °C 程度で保たれるようになっている。EP 処理用の直流電源には最大 50 V で 1 KA 程度が出力できるものが用いられている。

4.2. 電解液(EP 液)

Nb 空洞の処理に用いられる EP 液の組成は、HF(48wt%):H₂SO₄(98wt%) = 1:9(体積比)である^[8]。この混酸は取扱が非常に危険であるため、作業の化学安全を確保する必要性が空洞処理用の EP 設備が高コストになってしまう要因である。EP 液中で、HF は Nb 酸化膜と反応して Nb 酸化物塩を形成して電解液に溶解される。金属酸化膜の溶解は HF 水溶液(pH~3)でも起こるが、強酸条件の方が反応は速くなる^[13]。これは Fig. 13 が示すように、プロトンが金属酸化膜を水酸化した方が、HF 付加反応による金属酸化膜の開裂反応が容易になるためである。Nb 酸化膜の水酸化に加えて、H₂SO₄ はフッ化物を陽極表面に輸送する触媒として作用している。¹⁹F NMR での EP 液原液の分析から、EP 液中でフッ化物は平衡状態で HF ではなく SO₃F⁻ が主体であると報告されている ([SO₃F⁻]/[HF] = ~3:1)(Fig. 14)^[14]。

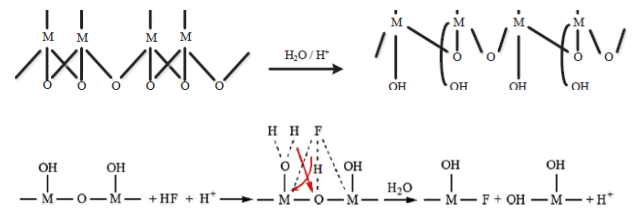


Fig. 13 フッ化水素酸と金属酸化膜の反応. (上) H⁺付加による水酸化. (下) フッ化物付加による開裂反応. 文献[13]より.

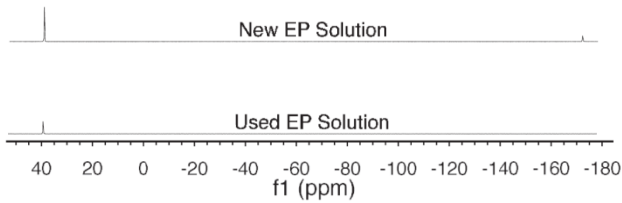
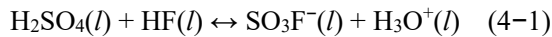


Fig. 14 EP新液(上)と繰り返し使用した液の ^{19}F NMR スペクトル. 40 ppm のが SO_3F^- , -170 ppm が HF のピーク. 文献[14]より.



つまりフルオロスルホン酸(HSO_3F)は硫酸よりも強酸($\text{p}K_a$ が小さい)で、フッ化物は Nb 陽極表面に主に HF, あるいは HF_2^- ではなく硫酸イオンと反応した SO_3F^- として拡散していると考えられる。

フッ化物で溶解された酸化ニオブ塩がどのような酸化数と配位状態を取るかは、いくつかの反応様式が提案されていた^[15]。その中で、酸化ニオブ(Nb_2O_5)が溶解した EP 液のラマン散乱スペクトル(Fig. 15)と HF 水溶液中の酸化ニオブのスペクトルの解析から、平衡状態でニオブ塩は主に以下の反応式で Nb(V)F_6^- の状態に溶存されている報告されている^[16]。

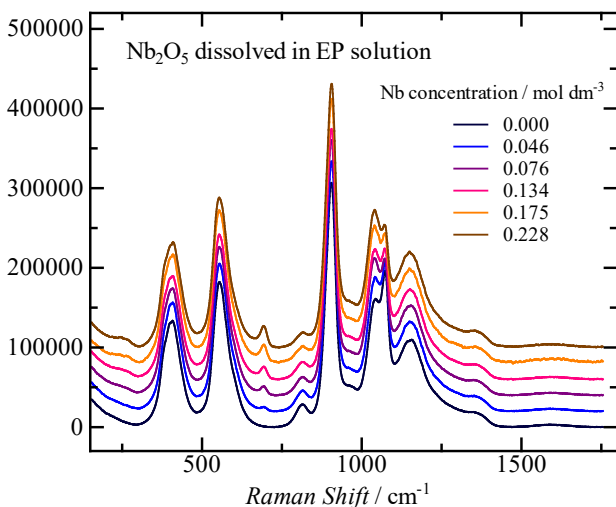
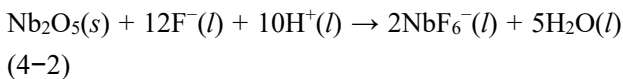


Fig. 15 EP 液中の Nb_2O_5 の濃度変化ラマンスペクトル. 文献[16]より.

4.3. 対電極(Al)

電解反応の対電極には分極性が小さく、電解液と反応しない材質(一般的には Pt など)で、表面積が作用電極よりもはるかに大きいものが選択される。Nb 材の EP 処理には Al 材が対電極として用いられる。Al は大気中や水中では表面が酸化膜(Al_2O_3 , 厚さ~5 nm)で覆われて不動態化するの安定である。しかし HF 水溶液中では表面の酸化膜が溶解して AlF_3 が形成され、 AlF_3 は水溶性のため Al は溶解される。また硫酸水溶液中でも Al は水素ガスと硫黄を生成して Al^{3+} として溶解する。それではなぜ Al は HF と H_2SO_4 の混酸にはほとんど溶けないのか?それは EP 液中で Al 表面は HF と反応して AlF_3 膜を形成し、EP 液中の水濃度は低いためその膜は溶解しない。また硫酸も表面の AlF_3 膜があるためにほとんど反応しないからである^[17]。

Nb 空洞処理に用いられる EP 設備の課題の一つに、Al の対電極の反応面積が Nb のものよりも非常に小さい($S_{\text{Al}} : S_{\text{Nb}} = 1:10$)ことがある。そのため Al 電極には Nb 電極の 10 倍の電流密度が発生することになり、その電流を流すための過電圧が下がってしまう(負に大きくなる)。その過電圧の分だけカソード電位が増えて、以下のような副反応で硫酸イオンが硫黄に還元される反応が起こりやすくなる。

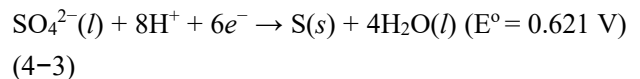


Fig. 16 に Nb 空洞の EP 処理後の Al 電極を覆っていたカソードバックの写真を示す。この白い粉は元素分析から硫黄粒子であることが確認されている。こうした硫黄粒子が Nb 空洞表面に残っていると Field emission が起こり、空洞の SRF 性能が出ない。そこで EP 処理後に Nb 空洞を界面活性剤の入った水溶液中(50°C)で超音波洗浄を行い(Fig. 17), 硫黄粒子を取り除く必要がある。また S 粒子の生成を抑えるために、電圧を低めにする、液温を下げる、後述する忍者カソードなどの表面積が大きい Al 電極の開発が進められている^[18]。



Fig. 16 カソードバックに付着した硫黄粒子.



Fig. 17 Nb 空洞用の超音波洗浄槽. 文献「42」より.

5. EP の原理: なぜ凸が削れて平面になるのか?

EP 反応には電極表面での電解反応だけでなく、表面近傍で起こる多数の化学反応が含まれるため、全ての EP 反応にあてはめて説明できる原理はそれほど多くない。ここでは電極近傍をある程度単純化したモデルから、研磨に重要な要素を 2 つ紹介する。それは表面の幾何構造と通電時に表面上に形成される拡散層である。この 2 つの要素の効果は、表面構造物のサイズのスケールによっても変わってくる。便宜的に、表面のマイクロサイズの構造物を対象とするのをマクロ研磨と、サブマイクロ以下の構造物を対象とするのをマイクロ研磨と呼ばれている^[19,20]。マイクロ研磨は

金属表面の光沢化、鏡面化に仕上げるための処理でもある。過去の KEK での空洞の縦測定の評価から、空洞の SRF 性能を上げるためにはマイクロレベルの表面構造を除去するマクロ研磨は非常に重要である。しかし、マイクロ研磨、つまり表面の鏡面性が SRF 性能と相関関係があるかも現状では分かっていない。マイクロ研磨を行うには拡散層を薄くする必要があるため、EP 液の温度を高く保ち、攪拌で対流を強くする必要がある。しかしその条件では、Nb の水素の取り込み量が多くなり、熱擾乱により表面に Pit が多くできる可能性があるため、鏡面では SRF 性能が出ない可能性はある。

まず金属表面の幾何構造が研磨にどのように関係するかを解説する。Fig. 18 が示すように、金属表面に構造があると電場、電流は尖った箇所へ集中し、電流密度は局所的に高くなる^[21]。そのため、凹部に比べて凸部、特に鋭く尖った箇所は研磨速度が速くなる。また物質移動の観点からも、凹部より凸部の方が反応分子の接近と生成分子の離脱が容易であるため、研磨速度は速くなる。Fig. 19 にアノード表面で起こる分子の移動と反応についてまとめた図を示す^[22]。金属は表面で電子移動反応により酸化され、表面近傍に接近した

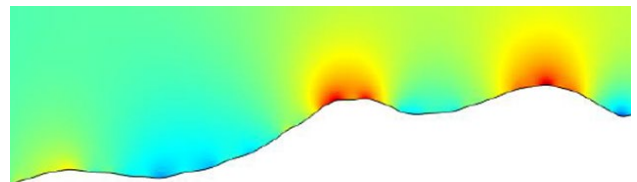


Fig. 18 表面の電磁場計算結果。文献[21]より.

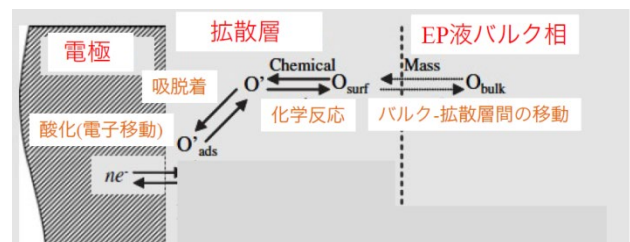
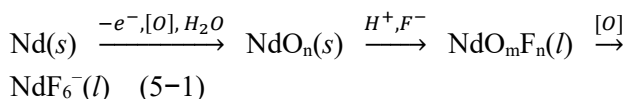


Fig. 19 アノード表面の物質移動。文献[22]の図を改変.

アクセプター分子と反応して溶解し、表面から離脱する。離脱した金属酸化物塩分子はEP液中に拡散される。Nb 材の EP 処理ではアクセプター分子は H^+ 、フッ化物(主に SO_3F^-)、水分子などであり、表面の酸化ニオブは酸化金属塩($NbOF_5^{2-}$?)として溶解し、最終的には NbF_6^- の状態で EP 液中に溶存する。この一連の分子の表面への接近・離脱のしやすさは主にマイクロ研磨に効いてくると考えられる。



もう一の研磨の要素は、通電時にアノード表面に形成される粘性質な拡散層(粘性層)である。拡散層とは金属表面に形成される層で、表面があるために溶質分子の濃度がバルクの EP 液とは異なる領域を指す(Fig. 20)。また拡散とは、濃度差があるために分子が濃度が濃い方から薄い方へ移動する現象を指す。拡散の他に、溶液中の分子の駆動力としては対流(自然対流: 溶液の密度勾配, 強制対流: 攪拌, 循環などの外力による対流)と泳動(電場, 磁場などの外場による分子の移動)がある。EP 処理を行う電圧条件では、拡散層中の分子の駆動力は主に拡散であり、対流は拡散層への反応分子の供給と拡散層からの生成分子の離脱に寄与

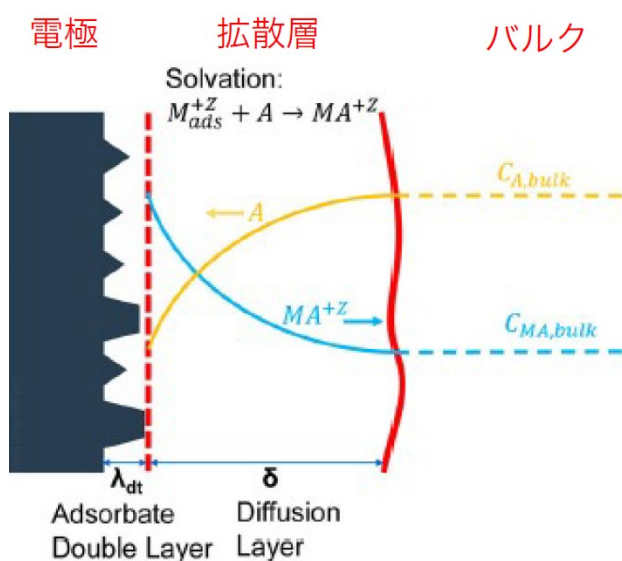


Fig. 20 拡散層中の分子濃度のプロファイル. 文献[10]より図を改変.

している。

拡散層には表面から溶解した金属塩が高濃度に溶けており、粘度の高い EP 液と混ざることによってバルクの EP 液よりも粘度と電気抵抗が高い層になる。Cu や Nb などがアノード電極である場合は、拡散層は溶けた金属塩で色が付くため目視もできるようになる。Nb の場合、拡散層の色は緑がかった黒と報告されており^[23,24]、拡散層中で Nb は五価で無色の $NbOF_5^{2-}$ や NbF_6^- ではなく、色の付いた Nb(II)O や Nb(IV)O₂ など^[25](Fig. 21)の低酸化数で溶存していると考えられる。この拡散層の厚みは、円盤形電極を高速回転させて対流速度を変えながら電流と電圧の相関(I-V カーブ)を解析する対流ボルタンメトリー法^[26]や、顕微ラマン分光法で深さ方向のスペクトル変化を解析すること^[27]で見積もることができる。その厚みはアノードの金属、EP 液の組成、温度、攪拌速度に依存するが、Cu で 1~2 mm^[28]、Nb で 10~20 μm^[26]と報告されている。

この拡散層中で、分子濃度は距離に対して指数関数的に変化する^[20]。バルクの EP 液から拡散層に入った溶質分子の濃度は表面に近づくほど減少していき、逆に金属表面から溶解した金属塩は拡散層中で濃度を減らしながらバルクの EP 液へ到達する。Nb 表面の一連の EP 反応(5-1)で律速となる段階は、表面反応に使い切られてアクセプター分子が枯渇したか、拡散層への金属塩の溶解が飽和して止まるかである。H. Tian らはその律速段階を明らかにするために、EP 液の組成比を変えながらアノードの I-V カーブを解析し、律速となっている段階はフッ化物と金属酸化膜の表面の反応であると明らかにした^[29]。つまり電解反応が連続して起こるには SO_3F^- が拡散で表面に供給され

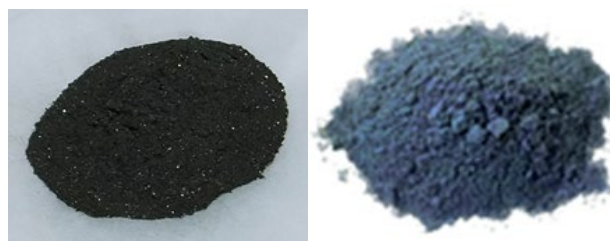


Fig. 21 Nb(II)O(左)と Nb(IV)O₂ 粒子(右)の写真. 文献[25]より.

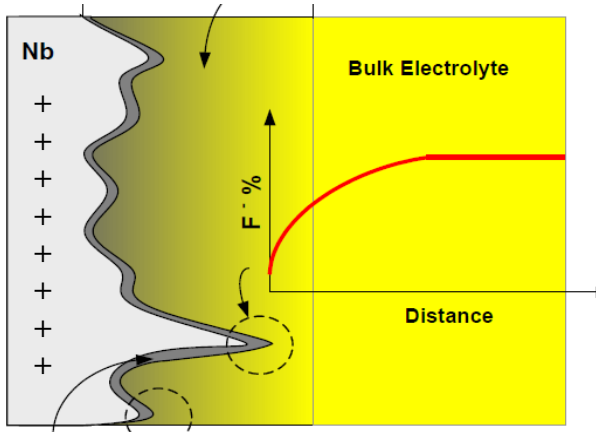


Fig. 22 Nb 上の拡散層中のフッ化物の濃度プロファイル。文献[30]より。

続けている必要があり、 SO_3F^- の表面濃度とその反応速度(電流値)を規定している。そして拡散層の厚みが表面の凹凸と同等程度であれば、表面の凸部で SO_3F^- は反応に使い切れ、それより表面側の凹部では SO_3F^- の数がほとんど 0 となるので凹部では全く反応が進まない(Fig. 22)。ゆえに表面の電解反応が研磨条件となるには、律速分子の拡散濃度が凹凸部で十分に差が付く程度の拡散層の厚みである必要がある。

6. EP 処理の実験パラメーター

6.1. 電圧

上記の原理に基づき、各実験パラメーターが

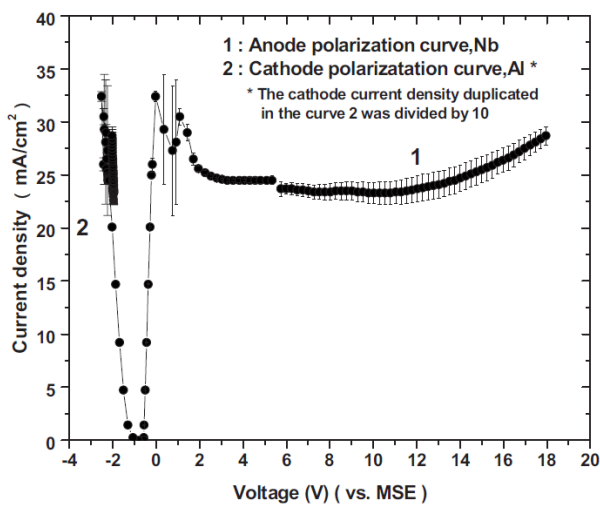


Fig. 23 Al カソード(左)と Nb アノード(右)の I-V カーブ。文献[29]より。

EP 処理にどのように効いてくるかを解説する。まず電圧に関して。EP 処理に最適な電圧条件を決めるために、まず電流と電圧の相関、I-V カーブを測定する。Fig. 23 に Nb 材の EP 処理の I-V カーブを示す^[29]。左の負の領域がカソードの Al 電極の、右側の正の領域が Nb 電極の相関を示す。この報告では水銀-硫酸水銀電極(MSE)を参照電極として用いているので、各極の電位の絶対値が測定できる。Al カソード側ではオーム則が示すとおり、I-V の相関はほぼ線形になっている(抵抗過電圧)。このことから拡散による分子濃度の律速もなく還元反応が進捗していることが分かる(分極していない)。それに対して Nb アノード側では 0 V 程度までは線形だが、それ以上の電位では逆に電流密度は下がり、2 V 以上でも 14 V 程度まで電流密度はほとんど変わっておらず、明らかにオーム則から外れている(分極している)。この電流値がほとんど変わらない電位の範囲はプラトー領域(台地)と呼ばれる。プラトー領域が現れることから、Nb アノード側では何らかの反応律速が存在していることが分かる。原理のところでも述べたとおり Nb 材の EP 処理ではフッ化物の拡散濃度が律速となっている。こうしたプラトー形状は、様々な金属のアノード側の I-V カーブで見られる。

ここで、I-V カーブの各領域で何が起きているかを分子論的に解説する。Fig. 24 にアノード側の I-V カーブの模式図を示す^[28]。まず x 軸の電位は高いほど金属表面の酸化膜が厚くなる傾向を示す。y 軸の電流値は、プラトー領域までは反応(研

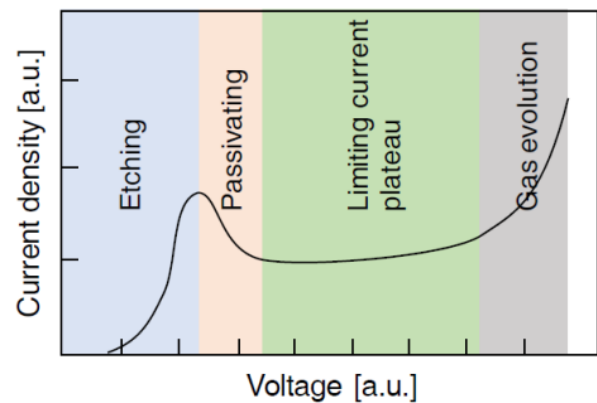


Fig. 24 アノード側の I-V カーブの模式図。文献[28]より。

磨)速度と大体比例する。まず、一番左側の電圧の範囲はエッチング領域であり、ここでは電流密度は線形のように上がっていく。この領域では金属表面に拡散層は形成され始め、また表面の酸化反応も起こっているが膜になるほどには成長しておらず、電気化学的なエッチングで表面が削られていく。この電圧領域では表面の平滑性は得られないため、EP処理には適していない。次の不動態化の領域で電流密度は一度下がる。これは表面の酸化膜が成長して覆われることで、表面の抵抗が大きくなったことを示している。その次の領域がプラトー領域で、酸化膜の形成と破壊が釣り合っているために電流密度はほとんど変わらない。物質移動としては、フッ化物の拡散濃度が酸化膜を溶解しきるには不十分であるために、これ以上電流密度が上がらない。多くの金属において、こ

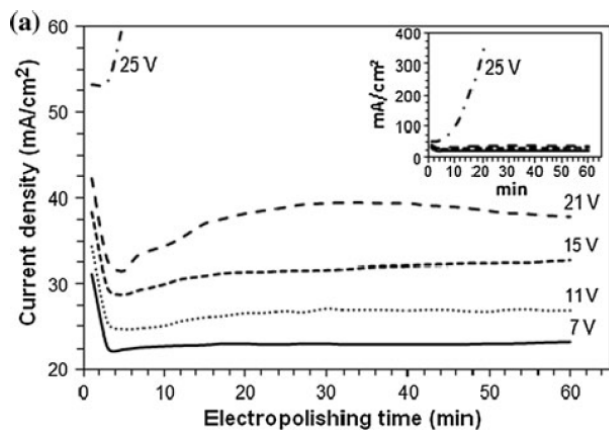


Fig. 25 各電位における電流値の時間変化。文献[33]より。

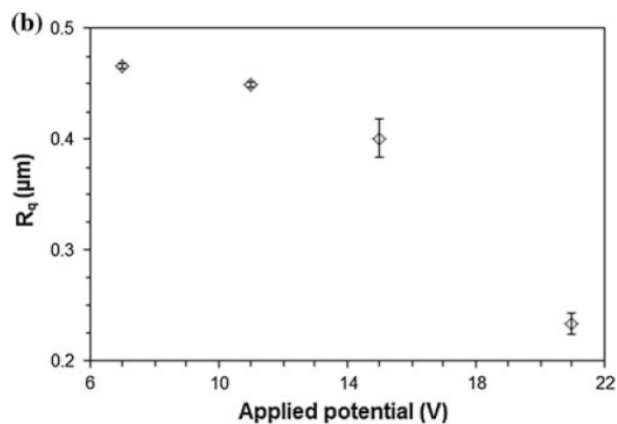


Fig. 26 プラトー領域の各電圧と表面の平滑性の相関。文献[33]より。

のプラトー領域の電圧条件がEP処理に適していると報告されている^[8-10,28]。ゆえにEP処理を行うには、まずそれぞれの実験条件でI-Vカーブを測定し、プラトー領域が表れるかどうかを確認することが重要である。最後の領域は酸素ガス発生領域であり、この電圧範囲では表面の酸化膜が酸素ガス化するため、酸化膜が融解して電流密度は上がる。この酸素ガスの気泡は表面に吸着してEP反応を妨げるため、この電圧範囲は表面の研磨条件には適していない。しかし近年、さらに電圧を ~ 300 程度Vまで上げて気泡がほとんど表面に吸着しないほど激しく酸素を発生させることで、EP処理を行う例も報告され始めている^[31,32]。

Fig. 25にNbアノード電極の、各電圧値における電流信号の時間変化を示す^[33]。どの電位でも通電開始直後に電流値が下がっており、これは電極表面で溶けた金属酸化塩で拡散層(粘性層)が形成されて抵抗値が上がったことを示す。高電圧の25Vの酸素発生領域では時間と共に電流密度が上がっていき、プラトー領域の電圧では電流密度はほとんど変化しない。これは酸化膜の生成と溶解が釣り合っていることを示す。Fig. 26にプラトー領域の各電圧と表面の平滑性の相関を示す^[33]。図が示すとおり、プラトー領域では電圧値が高いほど表面の平滑性は良くなる。しかし電圧が高いほど、Nbの水素の取り込み量が高く、硫黄粒子の生成量が多く、温度上昇によりpitが形成されやすくなるなど、電圧が高いと空洞のSRF性能に不利になる点も出てくる。

6.2. EP処理時間

Fig. 27にステンレス(SUS316)のEP処理時間と表面の平滑性の相関を示す^[28]。EPの処理時間が長いほど平滑性は良く、ばらつきも小さくなるが、時間と共にその変化量は小さくなる。これは表面の凸凹の差が大きいときは、凸部と凹部で律速となる拡散層中の溶質濃度に十分な差がつくが、差が小さくなっていくと濃度差が無くなるため、それ以上電解しても平滑性は変わらなくなる。Fig. 28にNb材の各EP処理時間(0~240 min)における

表面の平滑性のトポロジーのイメージを示す^[33]。時間とともに構造物が無くなり平滑性は良くなっていくが、2 時間を超えると結晶面が表れるようになる。つまり、BCP 処理ほどではなくとも EP 処理でも結晶面ごとの研磨速度に差があることが示されている。

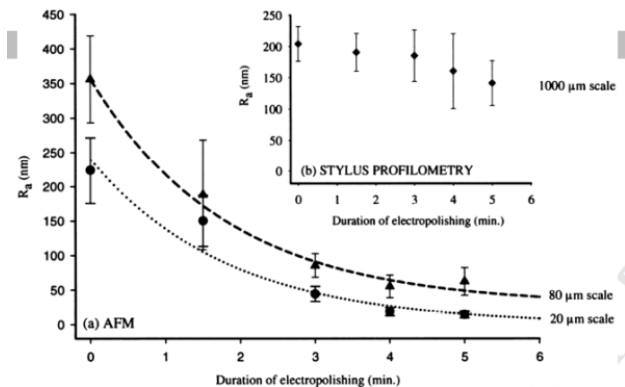


Fig. 27 ステンレス(SUS316)の EP 処理時間と表面の平滑性の相関. 文献[28]より.

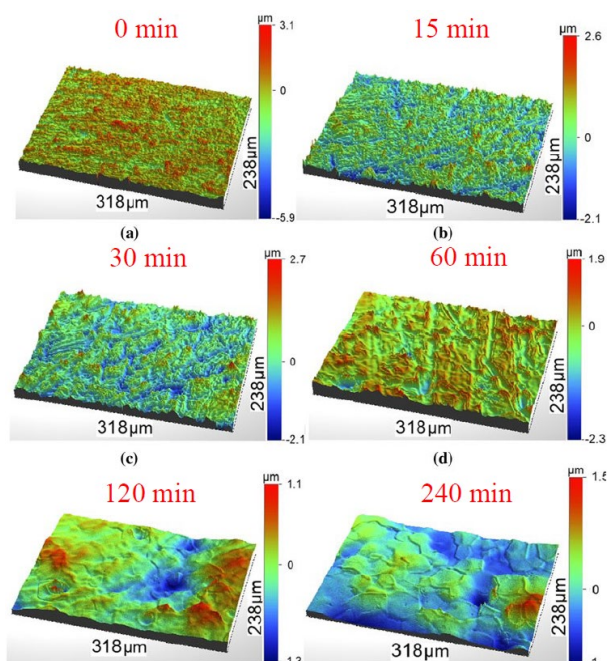


Fig. 28 Nb 材の各 EP 処理時間(0~240 min)における表面の平滑性のトポロジーのイメージ. 文献[33]より.

6.3. EP 液の温度

Fig. 29 に Nb 材の各 EP 液温度での I-V カーブを示す^[29]。EP 液の温度が高くなるとプラトー領域の電流密度が高くなり、45.6 °C 以上ではプラトー領域が崩れていることが分かる。これは液温が高くなることで EP 液中の対流、拡散速度が速くなること、拡散層への金属塩の溶解度が上がることで研磨速度が速くなっていることを示している。Fig. 30 に、対流ボルタンメトリー法で決定された Nb 材の各温度での拡散層の厚みを示す^[26]。液温 40 °C 程度までは拡散層は厚くなり、それ以上の温度では薄くなっている。以上のことは、40 °C 程度までは拡散層中の金属塩の溶解度が上がること

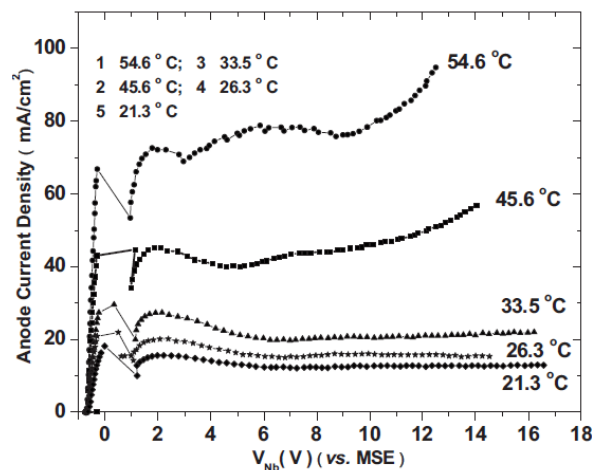


Fig. 29 Nb 材の各 EP 液温度での I-V カーブ. 文献[29]より.

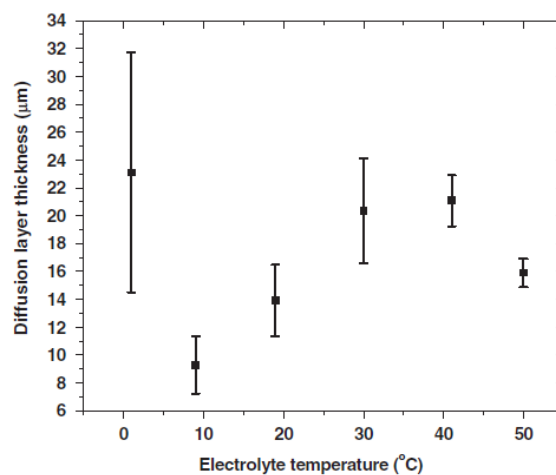


Fig. 30 対流ボルタンメトリー法で決定された Nb 材の各温度での拡散層の厚み. 文献[26]より.

で拡散層が厚くなること、それ以上の温度ではEP液の対流が速くなる効果が優位となって拡散層が薄くなっていくことを示している。Fig. 31 に異なる温度でプラトー領域の電流密度を変えて EP 処理を行った Nb 材の写真を示す。19 mA/cm² に比べ、56 mA/cm² で処理を行った表面は鏡面になっていることが分かる。このことから温度を高い方が拡散層が薄く、電流値も高いため、マイクロ研磨性能に優れていると言える。しかし、EP 液温が高い研磨条件であると、先に述べたような理由で、SRF 性能は高くない可能性がある。

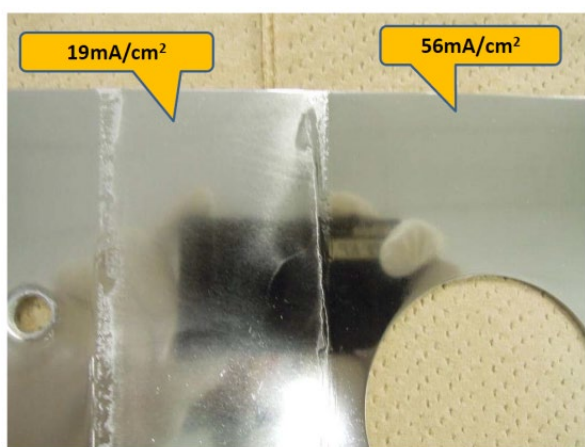


Fig. 31 異なる温度でプラトー領域の電流密度を変えて EP 処理を行った Nb 材の写真。

6.4. EP 液の組成

電気化学反応において電解液は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、反応熱の拡散などを担っている。EP 処理に用いられる電解液(EP 液)は、高粘度で比較的電気伝導度が低い溶液がよく用いられる。代表的なものとして、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、これらの混合物である。溶液の組成を変えることでそれぞれの EP 処理に最適な液体の粘度、金属塩の溶解度、誘電率などを調製できる。また電極表面での反応物、生成物の拡散、吸着を制御するために、電極表面と相互作用をする分子、例えば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)を添加物として

加えることがある。具体例としてエチレングリコール中 NaCl(~1 M)電解液で EP 処理を行う Ti の EP 処理の例を紹介する。Fig. 32 に 20%のエタノールを電解液に混ぜているときと、混ぜていないときの Ti 表面の SEM 像と写真を示す^[28]。エタノールが加えられていないと Ti 表面は研磨されずに、茶色い付着物が表面に吸着している。一方、エタノールを加えると表面が鏡面になるまで研磨されている。これは、Ti 表面は塩化物イオンで TiCl₄ に酸化されるが、TiCl₄ は水分子と反応して TiO₂ を生成して表面を覆ってしまい、電解反応が止まってしまう。しかし EP 液にエタノールが溶存していると TiCl₄ は Ti 表面から遊離し、水分子との反応が表面から離れたところで起こるため、表面が TiO₂ に覆われずに EP 反応は進行する。エタノールのように、非共有電子対を持つ分子は電極表面との相互作用で反応機構を変化させることができる。

Nb 材の EP 処理に用いる混酸はフッ化水素酸と硫酸の混合液であるが、フッ化物は Nb 表面酸化膜の溶解、硫酸は表面酸化膜の水酸化、SO₃F⁻としてのフッ化物の輸送などとして機能している。また混酸に用いるフッ化水素酸(48wt%)は水溶液であることから、水分子も溶質として EP 反応に影響を与えていて、この混酸の混成比は EP 処理に重要である。Fig. 33 に各混合比での各極の

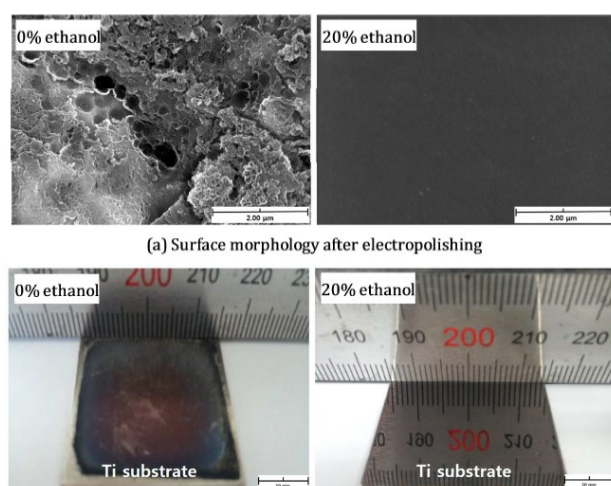


Fig. 32 エタノールが混ぜていない(左)、混ぜている(20%, 右)電解液での EP 処理による Ti の表面の SEM 像と写真。文献[28]より。

I-V カーブを示す^[29]。Al のカソード側の相関は混合比でほとんど変わらないが、Nb アノード側は HF 濃度が下がるに従いプラトー領域の電流値が下がっている。このことからフッ化物濃度が研磨の反応律速であることが分かる。Fig. 34 に各混合比での EP 処理による Nb 表面の平滑性を示す^[33]。混酸中のフッ化濃度が高いほど平滑性が良くなっていることが示されている。

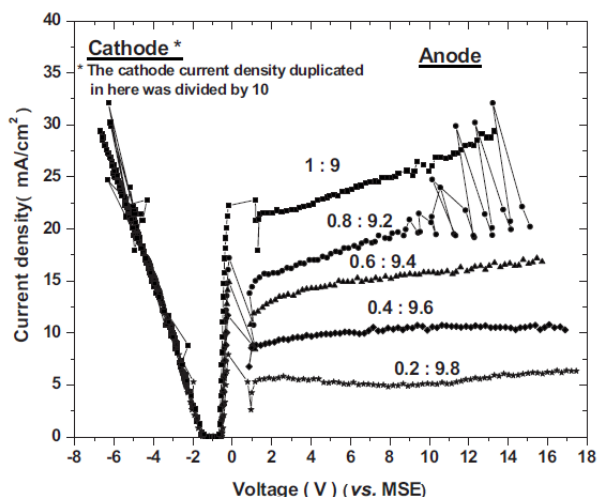


Fig. 33 HF:H₂SO₄ 混酸の各混合比での各極の I-V カーブ. 文献[29]より.

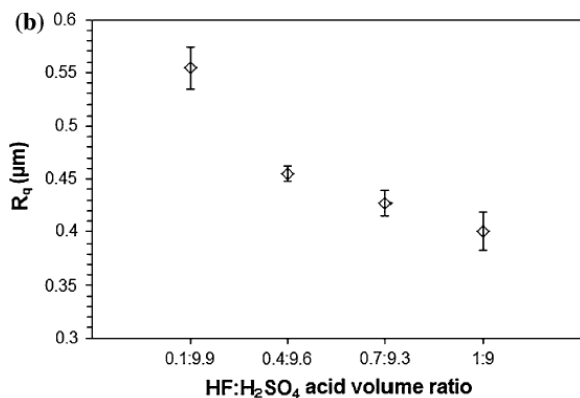


Fig. 34 HF:H₂SO₄ 混酸の各混合比での EP 処理による Nb 表面の平滑性. 文献[33]より.

6.5. EP 液の攪拌速度, 流速

EP 液の攪拌速度や流速を速くするなど外部対流があると研磨速度は速くなり、プラトー領域の電流値は高くなる。Fig. 35 に EP 液の攪拌の有と無

し条件での Nb 材の EP 処理の I-V カーブを示す^[24]。エッチング領域まではほとんど差は無いが、プラトー領域では攪拌した方の電流密度が高くなっている。また Fig. 36 に攪拌の有と無しの条件での Nb 表面のインピーダンス測定による、電位に対する分極抵抗の変化を示す^[29]。攪拌があると拡散層の電気抵抗が下がっていることが分かる。これらは、外部対流により分子の移動速度が速くなったこと、特に拡散層へのフッ化物の供給が速くなったこと、また拡散層が薄くなったことを示

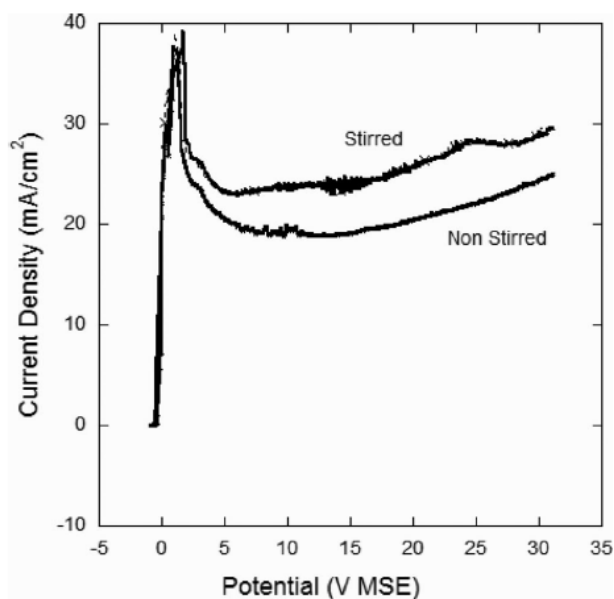


Fig. 35 EP 液の攪拌の有と無しでの Nb 材の EP 処理の I-V カーブ. 文献[24]より.

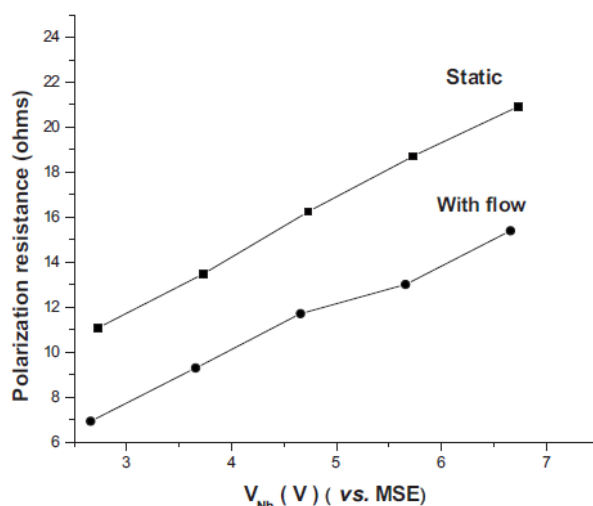


Fig. 36 攪拌の有と無し条件での Nb 表面のインピーダンス測定による、電位に対する分極抵抗の変化. 文献[29]より.

している。その結果、反応が速くなり、電流が高く(拡散層の電気抵抗が下がった)なっている。

6.6. アノード、カソード電極間距離

EP 液バルク相の電気抵抗は拡散層のものよりも小さいが、それでもカソードからの距離が短いアノードの部位の方が長い部位よりも電流密度は高く(研磨速度が速く)、表面の平滑性は良くなる。ゆえに、可能な限りアノード材はカソード電極の近くに、かつアノード材の全ての部位がカソードと均等な距離に設置されることが望ましい。しかし電極間距離が短すぎると、反応熱の拡散ができない、またカソードから発生する水素ガスの気泡がアノードに吸着するなどして、表面の拡散層が安定しないなどの弊害が起こる。Fig. 37 に水素ガスの気泡で付いた Nitinol(Ni-Ti 合金)表面の構造を示す^[28]。それを防ぐために適当な電極間距離は必要であり、またカソードバック(Fig. 11)などで物理的に気泡の拡散を防ぐ試みが有効である。

Nb 空洞の EP 処理においても電極間距離が異なるために空洞の部位によって研磨量がばらつくことは、解決しがたい課題となっている。具体的に、空洞中心に設置されている円柱型の Al カソードとの距離が短い空洞のアイリス、ビームパイプ部に比べ、距離が長い赤道部の研磨量が少なくなってしまう。そのため赤道部の溶接痕を十分に消すために、アイリス部などがかなり削られる

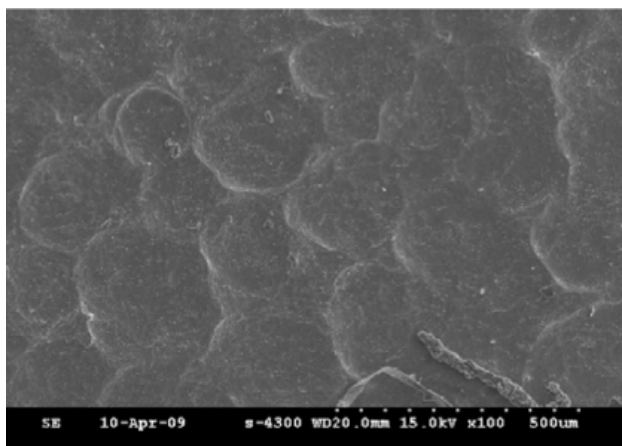


Fig. 37 水素ガスの気泡で付いた Nitinol(Ni-Ti 合金)表面の構造. 文献[28]より.

ことになる。こうした空洞の部位による研磨量の差を小さくするため、(1)カソード形状が赤道部位で水平に大きく広がる忍者カソードの開発(Fig. 38^[18]), (2)冷却水(純水)でビームパイプとアイリス部を重点的に冷やして電流密度を低くすることで、赤道部との研磨速度の差を小さくする試みがなされている(Fig. 39^[34])。Al カソードの表面積を大きくする忍者カソードには、Al 電極の過電圧が下がることで硫黄粒子の生成が抑えられることに加え、アノード側の電流値が上がりやすくなるという利点がある(Fig. 40^[41])。

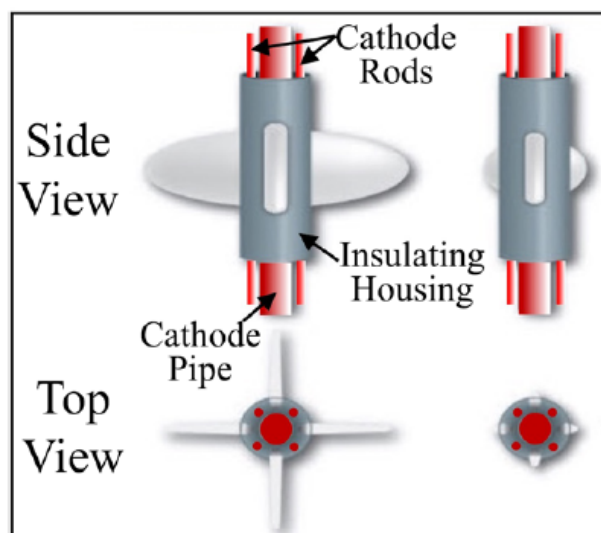


Fig. 38 空洞の中で形状が変化する忍者カソード. 文献[18]より.

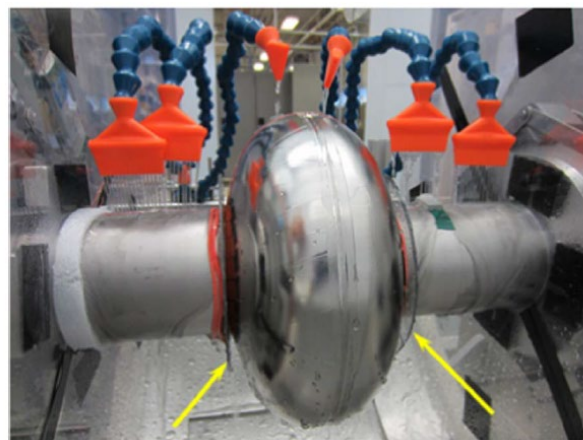


Fig. 39 冷却水(純水)でアイリスとビームパイプ部を重点的に冷やすことで、赤道部との研磨速度の差を小さくしている。文献[34]より.

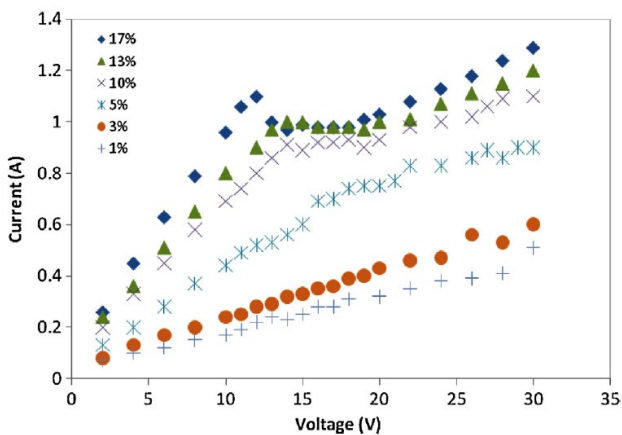


Fig. 40 Nb 材 EP 処理の、各電極の反応面積比(アノード/カソード)での I-V カーブ. 文献[41]より.

6.7. 処理前の表面粗さ

EP 処理による表面の平滑性は、処理前の表面粗さにも依存している。Fig. 41 に EP 処理前の粗さが異なる 2 種類の Nitinol(Ni-Ti)基板の EP 処理時間と平滑性の相関を示す^[28]。初期粗さが $2\ \mu\text{m}$ のものは 300 秒で $1\ \mu\text{m}$ 程度までしか改善しないが、 $1\ \mu\text{m}$ のものは $0.5\ \mu\text{m}$ まで小さくなる。どちらの試料でも 300 秒後にはほとんど平滑性は変化しなくなる。EP 処理では、と拡散層中の分子の拡散濃度が表面の凹凸で差がつかなければ研磨にはならない。表面の大きな構造物はその局所構造が滑らかなになるだけで、大きな構造物自体は消せない。そのため、EP 処理前には機械研磨などで大きな構造物を消しておく必要がある。逆に粗さがサブマ

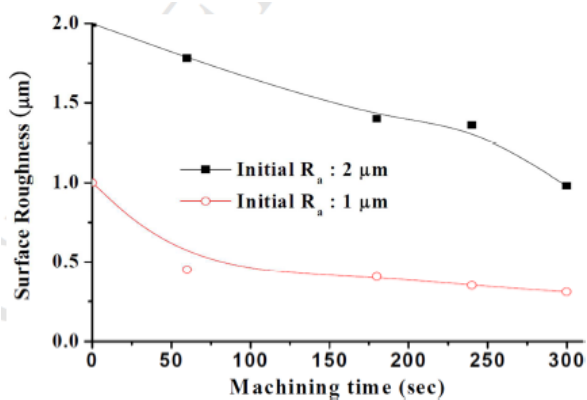


Fig. 41 EP 処理前の粗さが異なる 2 種類の Nitinol(Ni-Ti)基板の EP 処理時間と平滑性の相関. 文献[28]より.

イクロのような小さな構造物でも拡散濃度に差が付くにくいいため、研磨になりにくい。こうした小さい構造物を消すためには、実験条件を変えることでより薄い拡散層で濃度に差が付く状態にする必要がある。

7. 低温 EP 処理と EP 反応の同期現象

ここで Nb 空洞の EP 処理でも確認された、とても興味深い現象を紹介する。Nb 空洞の EP 処理を行う場合、面精度より SRF 性能が優先されるので、空冷や水冷による低温($\sim 15^\circ\text{C}$)での EP 処理が行われことがある^[34]。これは反応温度を下げることで、Nb の水素の吸蔵量を減らし、表面の pit の生成を抑えたりするためである。また冷却水を外部から空洞にかけることでキャビティごとの反応温度の差が小さくなり、より均一な表面処理が可能となる。

EP 反応を低温で行うと、プラトー領域の低い電位の領域において、電流-時間信号の同期現象が観測される。Fig. 42(a)に 3 セル Nb 空洞の通常の EP 条件(30°C , $35\ \text{V}$)での、Fig. 42(b)に別の 3 セル空洞の水冷 EP 条件(15°C , $6\ \text{V}$)での電流-時間信号を示す。水冷での電流信号が示すように、ある程度温度が低いと $6\sim 9\ \text{V}$ ぐらいの電圧領域で周期が ~ 10 秒の信号の同期現象が観測される。この同期現象は EP 条件を最適化すると Nb 材だけでなく様々な金属の作用電極(Si, Au など)でも観測され、周期が $10\sim 20$ 秒になるものが多い^[34-39]。この電流信号の同期現象は、表面反応が空洞表面全体(あるいは多くの部分)でランダムなタイミングではなく、同じ周期で起こっていることを意味する。これは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非平衡現象で、同期・引き込み効果と呼ばれる^[40]。この同期された状態は、反応ポテンシャルの局所的最小値、つまり化学反応の中間状態である。エントロピー的にはこの現象は不利で、温度が上がっていくと空洞全体でランダムに起こりやすくなり、この同期現象は観測されなくなる。またこの同期現象は 3 セル空洞では顕著だが、空洞サイ

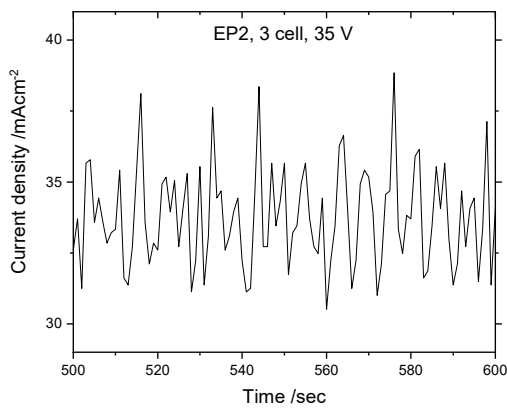


Fig. 42(a) 3セルNb空洞の通常のEP条件(30°C, 35V)での電流-時間信号.

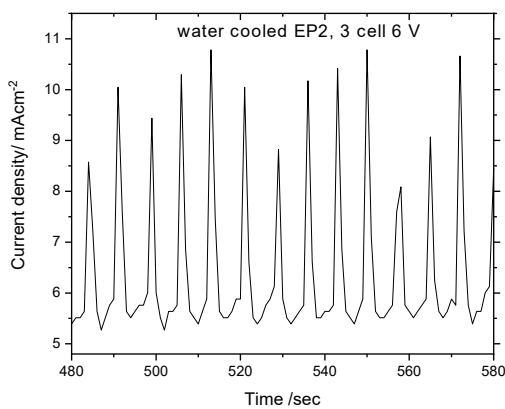


Fig. 42(b) 3セル空洞の水冷却EP条件(15°C, 6V)での電流-時間信号.

ズが大きく、端部形状の対称性が悪い9セル空洞では観測されなくなる。これは9セル空洞の方が形状の対称性が悪く、サイズも大きいために表面の状態のばらつきも大きいためだと考えられる。言い換えれば、同期現象が現れているときは、空洞のような大きな作用電極でも、表面の状態、形状などの反応場の均一性が保たれていると言える。

このような電流-時間信号の同期現象が観測される時、実際の電極表面ではどのようにEP反応が同期しているのか? それを示す2つの異なる顕微観察での報告例を紹介する。1例目は塩酸水溶液中の金の電解反応の同期現象に関するもので、最適条件での電流-時間信号の周期は~14秒である^[38]。Fig. 43に同期中の金表面の顕微観察像を示す。画像の黒いエリアは金表面の酸化と塩酸との反応で溶解した直径10~20 μmのpitである。一

連の画像から、電流の周期に合わせてpitの生成とその修復を、局所的に異なる場所(画像サイズの100×100 μm²で1カ所)で繰り返しており、それが電極全体である程度同期していると考えられる。2つ目の例として、Pt電極上のヨウ素(I₂)の酸化反

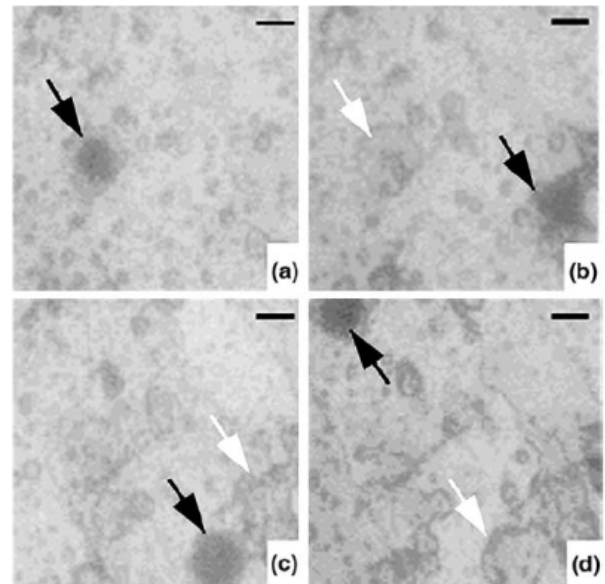


Fig. 43 電流信号が同期中の金表面の顕微観察像。黒矢印がピット、白矢印がその修復場所を指す。文献[38]より。

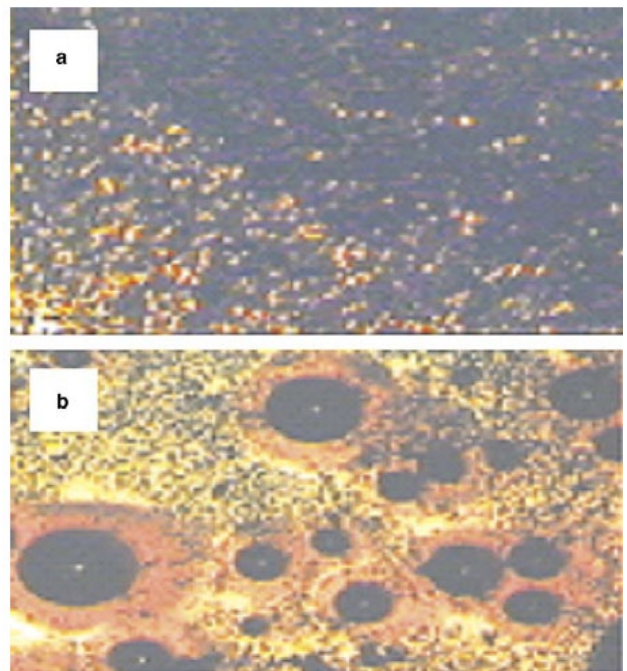


Fig. 44 電流信号が同期中のPt表面の顕微観察像。(a)I₂に覆われている。(b)黒い円はO₂の気泡。文献[39]より。

応を示す^[39]。このケースは Nb や Au の例とは反応機構が大きく異なるが、それでも周期~15 秒の電流信号の振動が観測されている。Fig. 44 にその同期している最中の Pt 表面の顕微鏡観察像を示す。この反応では Au のケースとは異なり、Pt 表面上の (a)I₂ の生成と、(b)O₂ 気泡を伴う破壊が、電極上の幅広い領域で同期している。

反応機構が大きく異なる I₂ のケースは別として、上記の Nb や Au を含む多くの金属表面の電解反応に表れるこの 10~15 秒の周期性は、表面の酸化膜の形成と溶解反応の繰り返しを反映している。以下に Nb 材の表面反応で説明する。電気抵抗の高い金属表面の酸化膜が溶解すると、電子移動反応で電流が流れて表面の酸化膜が瞬時(1 秒未満)に形成される。酸化膜の形成で抵抗が大きくなって電流は流れにくくなり、酸化膜の成長も非常に遅くなる。フッ化物などに由来する酸化膜の溶解速度がその生成速度を上回り始めると、電流は 10 秒ぐらいかけて緩やかに上がっていき、酸化膜が溶解しきると電子移動反応で瞬時に酸化膜が形成される。以上のことから、10 秒という時間は、瞬時(1 秒未満)に起こる電子移動反応に比べ、フッ化物濃度が律速となっている酸化膜の溶解速度が遅いためである。つまり、拡散層中のフッ化物の拡散(拡散係数が純水中の 1/100)が遅く、酸化膜を溶解し尽くすのに十分な数のフッ化物を供給するのに 10 秒程度必要であることを示している。以上の解釈は、周期性が観測される最適条件から少し電圧を上げて酸化膜を厚くすると周期が長くなり、逆に電圧を少し下げると周期が短くなる実験結果とも一致する。つまり Nd, Au など周期時間が類似しているのは、それらの表面反応の機構と形成される酸化膜の厚みが似ていることに加え、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だと結論づけられる。

8. EP 処理後の空洞の洗浄

最後に、EP 処理後の Nb 空洞の洗浄処理について紹介する。EP 処理後では空洞表面には酸化

Nb 塩、硫黄粒子、Al 塩など様々な生成物が付着している。そこでブラシ、超音波洗浄(Fig. 17)などでの物理洗浄と洗浄液に界面活性剤を用いる化学洗浄により、表面から付着物を取り除く。そして最後に超純水(比抵抗: ~18.2 MΩcm)で数時間の高圧洗浄を行う(Fig. 45)。高圧洗浄の進捗は洗浄排水の電気伝導度と全炭素量(TOC)がモニタリングされ(Fig. 46)、適切な洗浄時間が決められる。



Fig. 45 超純水(比抵抗: ~18.2 MΩcm)による Nb 空洞の高圧洗浄。

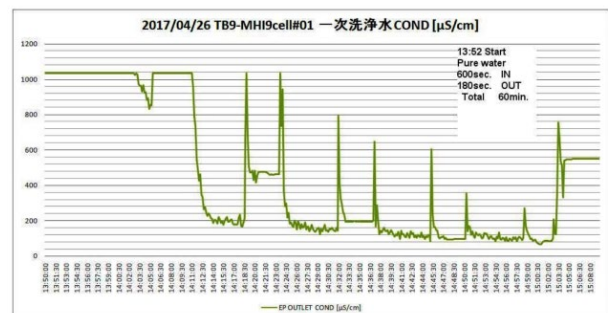


Fig. 46 Nb 空洞の高圧洗浄の排水の電気伝導度のモニタリング。

9. 結語

本講義では、超伝導 Nb 空洞の表面処理に用いられる 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。また、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、各実験パラメーター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。

参考文献

- [1] Saito, K. Introduction to SRF Cavity. ILC-Asia Review Lecture, Sept. 2004.
- [2] Saito, A.; Inoue, H.; Kako, E.; Fujino, T.; Noguchi, S.; Ono, M.; Shishido, T. Superiority of Electropolishing over Chemical Polishing on High Gradients. Proc. 1997 Work. RF Supercond., 1997, Abano Terme, Italy.
- [3] Palmieri, V.; Stivanello, F.; Stark, S. Y.; Lnl, I.; Padua, L.; Roncolato, C.; Valentino, M. Besides the Standard Niobium Bath Chemical Polishing. 10th Work. RF Supercond. **2001**, 408–412.
- [4] Mammosser, J. Types of Chemical and Mechanical Surface Processing for SRF Cavities. USPAS Course, Jan. 2015.
- [5] Marlinwire の HP より , (https://www.marlinwire.com/hs-fs/hubfs/blog-files_Photos/electropolishing_vs_non-finished_screws.jpg?width=300&name=electropolishing_vs_n-on-finished_screws.jpg)
- [6] Abe , Y.; Maeda, S. Color Mixture of Interference Color by Niobium Oxide Thin Film using Photolithography. *J. Img. Soc. Jpn.* **2019**, 58(1), 28-32.
- [7] J. Wang, C.J. Tarapata, M.J. Fitz, U.S. Patent No. 6375826, 2002.
- [8] Diepers, H.; Schmidt, O.; Martens, H.; Sun, F. S. A New Method of Electropolishing Niobium. *Phys. Lett. A* **1971**, 37 (2), 139–140.
- [9] Saito, K.; Kojima, Y.; Furuya, T.; Mitsonobu, S.; Noguchi, S.; Hosoyama, K.; Nakazato, T.; Tajima, T.; Asano, K.; Inoue, K.; Iino, Y.; Nomura, H.; Takeuchi, K. R and D of superconducting cavities at KEK. Proc. 4th Work. RF Supercond., Tsukuba, Japan, **1989**, Vol. 2, p.635.
- [10] Yang, G.; Wang, B.; Tawfiq, K.; Wei, H.; Zhou, S.; Chen, G. Electropolishing of Surfaces: Theory and Applications. *Surf. Eng.* **2017**, 33 (2), 149–166.
- [11] Lewerenz, H. J. Spatial and Temporal Oscillation at Si(111) Electrodes in Aqueous Fluoride-Containing Solution. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (14), 2421–2425.
- [12] Li, Z. L.; Wu, T. H.; Niu, Z. J.; Huang, W.; Nie, H. D. In Situ Raman Spectroscopic Studies on the Current Oscillations during Gold Electrodeposition in HCl Solution. *Electrochem. commun.* **2004**, 6 (1), 44–48.
- [13] Li, N.; Zeng, F. B.; Li, J.; Zhang, Q.; Feng, Y.; Liu, P. Kinetic Mechanics of the Reactions between HCl/HF Acid Mixtures and Sandstone Minerals. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, 34, 792–802.
- [14] Ford, D. C.; Cooper, C.; Cooley, L. D.; Thompson, C.; Bouchard, D.; Albee, B.; Bishnoi, S. Chemical Analysis of Fluorine in Niobium Electropolishing. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (6), H398–H403.
- [15] Aspart, A.; Antoine, C. Z. Study of the Chemical Behavior of Hydrofluoric, Nitric and Sulfuric Acids Mixtures Applied to Niobium Polishing. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 227 (1–4), 17–29.
- [16] Monjushiro , H. Chemical Species in EP solution. STF 空洞表面研究会, KEK, Oct. 2016, Tsukuba, Japan.
- [17] Aspart, A.; Eozénou, F.; Antoine, C. Aluminum and Sulfur Impurities in Electropolishing Baths. *Phys. C Supercond. its Appl.* **2006**, 441 (1–2), 249–253.
- [18] Chouhan, V.; Kato, S.; Nii, K.; Yamaguchi, T.; Sawabe, M.; Saeki, T.; Monjushiro, H.; Oikawa, H.; Ito, H.; Hayano, H.; Ida, Y. Vertical Electropolishing for 1.3 GHz Single- and Nine-Cell Superconducting Niobium Cavities: A Parametric Optimization and Rf Performance VERTICAL ELECTROPOLISHING for 1.3 GHZ ... CHOUHAN VIJAY et Al. *Phys. Rev. Accel. Beams* **2019**, 22 (10), 1–21.
- [19] Reece, C. BCP and EP for Nb Cavities. USPAS Course, Jan. 2015.
- [20] Aspart, A.; Antoine, C.; Malki, B. Electropolishing of Niobium: Best EP Parameters. CARE-Report-06-010-SRF, **2003**, 1–52. <https://core.ac.uk/download/pdf/44109969.pdf>
- [21] Zadin, V.; Parviainen, S.; Kuppert, K.; Eimre, K.; Vignonski, S.; Aabloo, A.; Djurabekova, F. High

- field enhancement due to the surface changes. CLIC workshop 2015. https://indico.cern.ch/event/336335/contributions/788986/attachments/657721/904261/high_field_enhancement_4_-_final_slides.pdf
- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley: New York, 2001
- [23] Arsova, I.; Arsov, L.; Hebestreit, N.; Anders, A.; Plieth, W. Electrochemical Formation of Anodic Oxide Films on Nb Surfaces: Ellipsometric and Raman Spectroscopical Studies. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11* (2), 209–214.
- [24] Chandra, A.; Sumption, M.; Frankel, G. S. On the Mechanism of Niobium Electropolishing. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (11), C485–C491.
- [25] 高純度化学研究所のHPより：https://www.kojundo.net/item/NBO02PB_ASK.html American ElementsのHPより：<https://www.americanelements.com/niobium-iv-oxide-12034-59-2>
- [26] Tian, H.; Reece, C. E. Evaluation of the Diffusion Coefficient of Fluorine during the Electropolishing of Niobium. *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams* **2010**, *13* (8), 1–7.
- [27] Ozeki, T.; Irish, D. E. Estimation of Structure inside Electrode Diffusion Layer by Using Raman Microspectroscopy. *BUNSEKI KAGAKU* **1991**, *40* (11), 791–798.
- [28] Han, W.; Fang, F. Fundamental Aspects and Recent Developments in Electropolishing. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **2019**, *139*, 1–23.
- [29] Tian, H.; Corcoran, S. G.; Reece, C. E.; Kelley, M. J. The Mechanism of Electropolishing of Niobium in Hydrofluoric–Sulfuric Acid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (9), D563.
- [30] Tian, H.; Reece, C. Basic Mechanisms of “Standard” Niobium “EP”. USPAS SRF Course Jan. 2015.
- [31] Hvep, E.; Rokosz, K.; Hryniewicz, T.; Raaen, S. XPS Analysis of Nanolayer Formed on AISI 304L SS after High-Voltage Electropolishing (HVEP). *Teh. Vjesn. - Tech. Gaz.* **2017**, *24* (Supplement 2), 321–326.
- [32] Nestler, K.; Böttger-Hiller, F.; Adamitzki, W.; Glowa, G.; Zeidler, H.; Schubert, A. Plasma Electrolytic Polishing - An Overview of Applied Technologies and Current Challenges to Extend the Polishable Material Range. *Procedia CIRP* **2016**, *42* (Isem Xviii), 503–507.
- [33] Khun, N. W.; Sumption, M.; Frankel, G. S. Smoothing of Niobium by Electropolishing. *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43* (8), 829–838.
- [34] Crawford, A. C. Extreme Diffusion Limited Electropolishing of Niobium Radiofrequency Cavities. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2017**, *849*, 5–10.
- [35] Lewerenz, H. J.; Aggour, M. On the Origin of Photocurrent Oscillation at Si Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *351* (1–2), 159–168.
- [36] Cattarin, S.; Decker, F.; Dini, D. Anodic Silicon Dissolution in Acidic Fluoride Electrolyte. A Probe Beam Deflection Investigation. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (24), 4779–4784.
- [37] Baruffaldi, C.; Bertocello, R.; Cattarin, S.; Guerriero, P.; Musiani, M. Nb Electrodeposition in Aqueous Alkali: Dependence on the Alkali Metal. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *545* (SUPPL.), 65–72.
- [38] Li, Z. L.; Wu, T. H.; Niu, Z. J.; Huang, W.; Nie, H. D. In Situ Raman Spectroscopic Studies on the Current Oscillations during Gold Electrodeposition in HCl Solution. *Electrochem. commun.* **2004**, *6* (1), 44–48.
- [39] Chen, S.; Huang, W.; Niu, Z.; Li, Z. A New Oscillatory Mechanism for the Electro-Oxidation of Iodide Involving Two Phase Transitions and a Disproportional Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421* (1–3), 161–165.
- [40] 三池秀敏, 森義仁, 山口智彦, 非平衡系の科学 3 反応・拡散系のダイナミクス, 講談社サイエンティフィク, 1997.
- [41] Jin, S.; Wu, A. T.; Lu, X. Y.; Rimmer, R. A.; Lin, L.; Zhao, K.; Mammosser, J.; Gao, J. Effect of Cathode Shape on Vertical Buffered Electropolishing for Niobium SRF Cavities. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *280*, 93–103.
- [42] 沢辺元明, “超伝導空洞の表面処理”, OHO2014 テキスト.