第 6 章　水素フリー遠心バレル研磨の開発

この章では、機械研磨と電解研磨の組合せによるアニールフリーの表面処理法を確立するために行った、水素を吸蔵しない遠心バレル研磨法の開発について述べる。

6.1 遠心バレル研磨に於ける水素吸蔵過程の調査

3.9 節で述べたように、遠心バレル研磨と電解研磨を組合せた場合に深刻な水素病が起こった。一方、5.1 節で述べたように電解研磨のみを多量に施した加速空洞で水素病の起らない例が観察された。このことから遠心バレル研磨で水素が吸蔵されたと予想された。そこで、L バンド空洞内に真空焼鈍により水素を脱ガスしたニオブサンプル（厚さ 1 mm、幅 2.5mm、長さ 147mm）を投入して、8 時間遠心バレル研磨し、そのニオブサンプルの水素濃度を測定した。その結果、61ppm と高濃度の水素が検出され、遠心バレル研磨が水素吸蔵を引起すプロセスであることが分かった[6-1]。

6.2　遠心バレル研磨による水素吸蔵のメカニズム

遠心バレル研磨で吸蔵される水素がどこからくるかを調べる実験を行った[6-2]。先ず、東京電解製 RRR=200 の厚み 2.5mm のニオブ平板から放電加工により厚さ 1mm、幅 2.5mm、長さ 147mm のニオブサンプルを切出し、750°Cx5 時間の真空焼鈍により水素を脱ガスし、水素濃度を 1ppm 以下にした。このニオブサンプルを真空熱処理により水素脱ガスした L バンドニオブ単セル空洞に入れて遠心バレル研磨を行った。空洞を真空熱処理したのは、以下に述べる各種処理中に空洞ニオブバルク中に存在する水素が、ニオブサンプルに何らかの影響を及ぼすことを懸念したからである。遠心バレル研磨では、研磨液について 3 種類の実験を行った。1）研磨液に水＋コンパウンドを使った従来の物、2）水だけの物、3）研磨液を全く入れない物。これらの研磨液で遠心バレル研磨後、ニオブサンプルの水素濃度を測定した。結果を表 6-1 に示す。遠心バレル条件は回転速度 160rpm、連続研磨時間 4 時間、GCT メディア量 2150g、2）の処理の場合コンパウンドとして OF（TKX 社製）が水に対し重量で 5%、イオン交換水 850cc である。1）と 2）の場合、水素濃度はほとんど同じで 80ppm 程度であった。水を省いた 3）の場合には大幅に水素濃度が減少し、11ppm 程度であった。この結果から、遠心バレル研磨によるニオブの吸蔵水素の大部分は研磨時に用いられた研磨液から入ったと考えられる。

表 6-1.　遠心バレル研磨による水素吸蔵の起源調査

CBP で使用した液体	サンプル水素濃度 [ppm]	空洞研磨厚み [μm]	備考
水＋コンパウンド	78.0±2.9	30	標準研磨条件
水	79.1±5.0	29	コンパウンド無し
無し（乾式）	10.9±0.8	0	研磨メディアのみ
無水プロパノール	49.4±2.2	31	水分 50ppm 以下

サンプル寸法：厚さ 1.0mm、幅 2.5mm、長さ 147mm

6.3　ニオブ表面欠陥の溶媒分解作用

前節の結論は、我々に極めて重要な示唆を与える。つまり、ニオブ金属が遠心バレル研磨によって傷付けられるとその欠陥部を安定化するために、その付近にある溶媒をも分解して、その水素を表面欠陥部に取り込む。おそらく、水素は遠心バレル研磨によって作られた傷、特にディスロケーションにトラップされると推測される。こう考えると、溶媒の種類（水素ボンドの結合エネルギーの大きい物質）によっては、ニオブ表面欠陥での分解に変化があるはずである。そこで我々は、遠心バレル研磨の研磨液として無水プロパノール（1-propanol：C_3H_7OH。水分含有量 50ppm 未満）を試みること

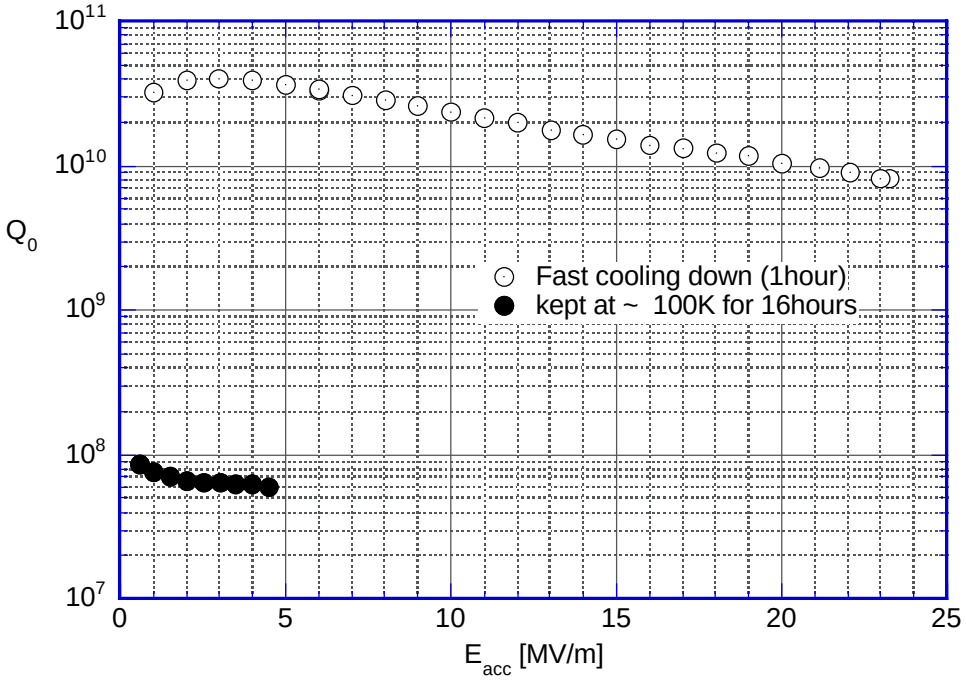

図 6-1.　無水プロパノールを用いた遠心バレル研磨、電解研磨を組合せ処理した空洞で観察された水素病

にした。前節と全く同様な方法で、ニオブサンプルを遠心バレル研磨し、そのサンプル中の水素濃度を測定した。結果は表 6-1 に示すように、水素濃度は約 50ppm と水を含む場合の約半分に低下した。ここでこの 50ppm の水素は遠心バレル研磨中にプロパーノールが分解され、その水素がニオブに吸蔵されたと考えられる。この 50ppm 濃度の水素が水素病を引起すか調査した。無水プロパノールを用いて遠心バレル研磨した L バンドニオブ単セル空洞（30㎜ 遠心バレル研磨）を電解研磨 50㎜ と高圧洗浄で仕上げ、低温試験し急冷とその後の 100K に曝し後での性能比較を行った。結果を図 6-1 に示す。水を含む研磨液を使って行った遠心バレル研磨と同程度の水素病が観察された。

6.4　水素原子を構成要素に含まない溶液を用いた遠心バレル研磨による水素吸蔵防止策

前節の結果は、遠心バレル研磨での水素吸蔵を防ぐためには水素原子を構成要素に含まない溶媒を使用することが必要であることを示唆する。水素をその分子の構成成分として含まない液体としては、二硫化炭素、四塩化炭素、フッ素系不活性溶媒などがある。沸点が室温より高いことや無毒性、安全性を考慮して、現時点では冷媒物質や絶縁性に優れた洗浄液として市販されている 3M 社のフッ素系不活性溶媒：フロリナート、FC-77（C_8F_{18}と $C_8F_{16}O$ の混合物）を採用した。この物質の物理的性質を表 6-2 にまとめる。FC-77 を使って、6.2 節と全く同様に遠心バレル研磨（4 時間）を行い、空洞の中に入れたニオブサンプルの水素ガス濃度を測定した。その結果を表 6-4 に示す。水素濃度は、約 5ppm と激減した。こうして我々は水素吸蔵を起こさない遠心バレル研磨方法を発明することが出来た。

6.5　表面酸化作用による遠心バレルの水素吸蔵防止効果

前節とは別の方法として、遠心バレルに表面酸化作用を併用させることで水素吸蔵を阻止できるのではないかと考えた。通常、酸化膜は水素侵入阻止に有効であることが知られている。遠心バレル研磨でニオブ空洞の内表面を酸化させるために、遠心バレルの研磨液として過酸化水素水の使用を試みた。10%の過酸化水素水（30%の市販品をイオン交換水で 3 倍に希釈したもの）を使用し、6.2 節と全く同様に L バンドニオブ単セル空洞を遠心バレル研磨し、中に入れたニオブサンプルの水素濃度分析を行った。結果は、表 6-4 に示

すように約 30ppm となり、従来の遠心バレル研磨法の 4 割程度に低減した。確かに表面酸化作用が水素吸蔵阻止に有効な作用のあることが確認された。しかし、加速空洞の特性を確認する事はできなかった。それは遠心バレル研磨中に過酸化水素水が分解して発生した酸素ガスにより空洞内圧が大きくなり過ぎ、加速空洞自体が変形してしまったからである。尚、この試験に使用した空洞は既に種々の実験に使用した物でありニオブが薄かった。従って水素病の程度の確認には至らなかった。

表 6-3.　フロリナート FC-77 の物性

特性	
沸点	97 ℃
流動点	110 ℃
密度（25 ℃）	1.78 g/cc
動粘度（25 ℃）	0.8 cSt
蒸気圧（25 ℃）	42 torr
比熱（25 ℃）	0.25 (cal /g)・℃
蒸発熱（沸点）	20 cal/g
屈折率（25 ℃）	1.28
膨張係数	0.0014 (cm^3/cm^3)・℃
表面張力	15 dynes/cm
体積抵抗	1.9×10^{15} Ω・m

表 6-4.　各種研磨液を用いた場合の比較

CBP に使用した液体	サンプルの水素濃度　［ppm］	空洞研磨厚み［μm］	備考
FC-77	4.6±0.8	20	水素を構成成分として含まない
10％過酸化水素水	28.4±1.4	24	酸化の効果の確認

6.6 水素フリー遠心バレルと電解研磨の組合せによる水素病

6.4 節で、FC-77 を使った遠心バレル研磨で水素吸蔵を阻止できることが分かったので、予め真空熱処理しての水素を脱ガスした L バンドニオブ単セル空洞をこの水素吸蔵を起さない方法で遠心バレル研磨した。この後、研磨砥粒を除去するためのプレ電解研磨 2mm を行い、引き続き電解研磨を 50mm 施し、超純水高圧洗浄を行い、空

洞性能を測定して水素病の有無を調べた。その結果を図 6-3 に示す。残念ながら顕著な水素病が発生した[6-2]。我々のまだ把握できていない水素吸蔵プロセスが残されていることが分かった。

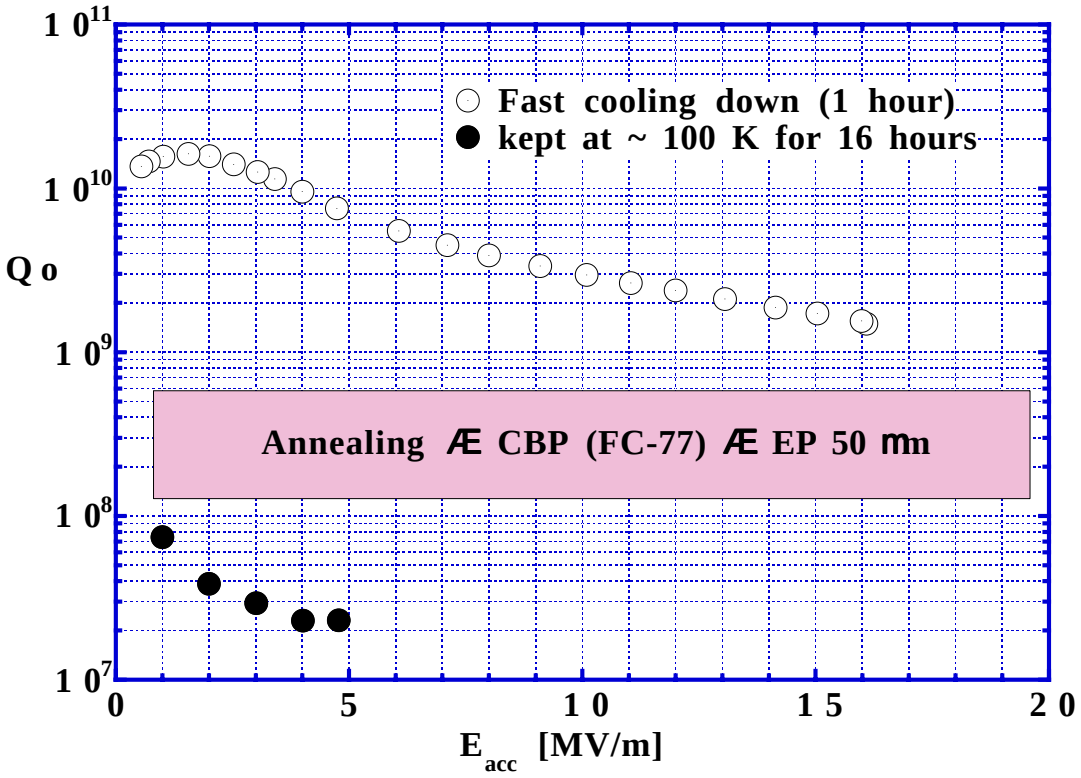

図 6-3.　水素フリー遠心バレル研磨＋電解研磨で水素病発生

6.7　水素フリー遠心バレル研磨＋電解研磨での水素吸蔵のサンプル試験

前節で水素フリー遠心バレル研磨と電解研磨の組合せによりアニールフリーの表面処理が可能であるとの見通しを持ち、超伝導空洞での性能確認をした。しかし、その結果は意外にも水素病であった。ここではその原因を理解するために、真空熱処理で水素を脱ガスしたニオブサンプルに空洞と同様の処理を施し、水素濃度を測定した。サンプルの遠心バレル研磨は 6.2 節と全く同様である。分析結果を図 6-4 に示す。水素フリー遠心バレル研磨と電解研磨を組合せた結果が●印である。図 6-4 から、多量の水素吸蔵が起っていることが分かる。6.6 節の空洞処理では 50mm の電解研磨が施された。

同様の分析を化学研磨についても行った。結果を図 6.4 に◯印で示す。驚いたことに化学研磨の場合、100mm 研磨しても水素吸蔵が起きないことが確認された。また、20mm 以下の表面層にトラップされていた少量の吸蔵水素が化学研磨により除去された。

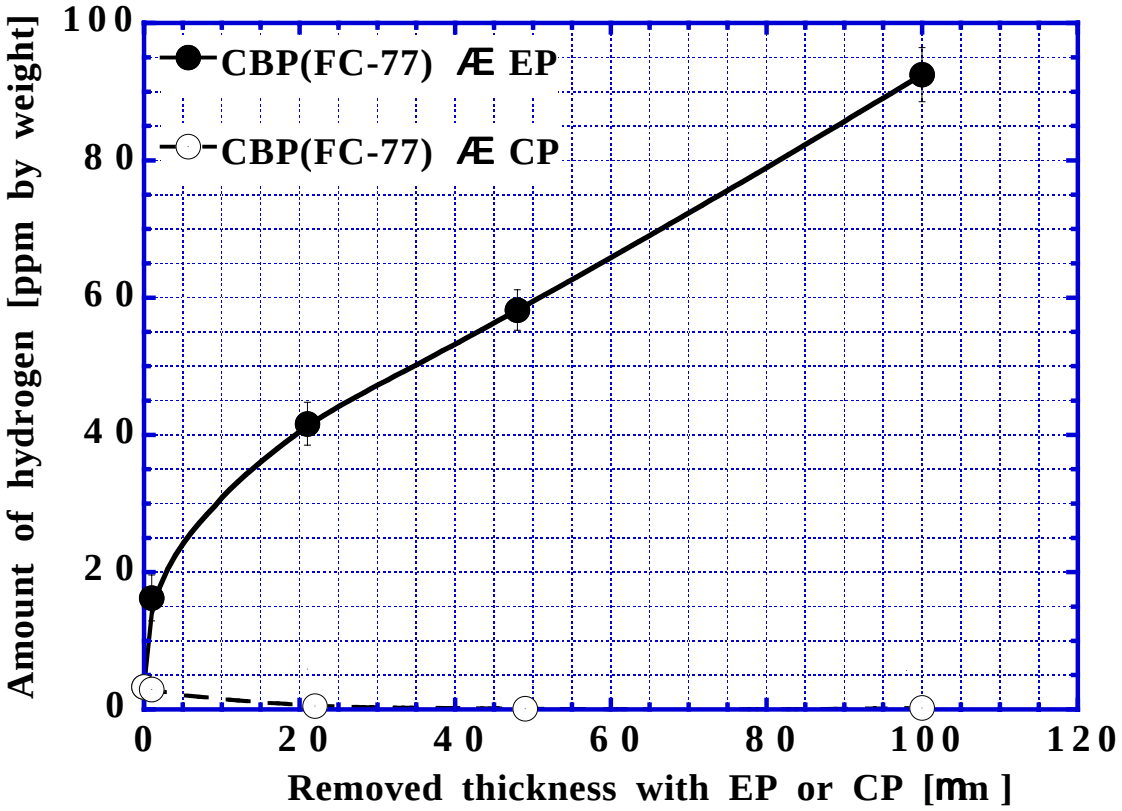

図 6-4.　水素フリー遠心バレル研磨＋化学研磨
或いは水素フリー遠心バレル研磨＋電解研磨での水素吸蔵

6.8　水素フリー遠心バレル研磨と化学研磨の組合せによる超伝導空洞の水素病試験

前節のニオブサンプル試験で水素フリー遠心バレル研磨と化学研磨の組合せでは、水素吸蔵が観察されなかった。そこで、予め水素を脱ガスした L バンドニオブ単セル空洞に FC-77 を用いた水素フリーの遠心バレル研磨（4 時間）を施し、その後化学研磨を行った。ただし、ここで問題になるのが遠心バレル研磨後の洗浄法である。ニオブサンプルの処理の場合や 6.6 節の電解研磨の場合には、水素フリー遠心バレル研磨で仕上げた研磨面を FC-77 で洗浄した。しかし、FC-77 は洗浄に使用するには高価である。

水素吸蔵が起らないのであれば水素フリー遠心バレル研磨の後の空洞洗浄には水を使いたい。そのため遠心バレル研磨上がりの研磨傷のある表面の水洗により水素吸蔵が起こるかどうか、テストサンプルを用いて調査した。ここでは水素フリー遠心バレル研磨したテストサンプルを含め、各種遠心バレル研磨を施したサンプルを超純水に 3 時間浸漬して水素吸蔵が起きるかどうかを調べた。分析結果

を表 6-5 に示す。

表 6-5.　遠心バレル研磨したサンプルの超純水浸漬による水素吸蔵

遠心バレル研磨使用液	4 時間遠心バレル研磨後の水素濃度 [ppm]	3 時間超純水浸漬後の水素濃度 [ppm]
FC-77	4.6±0.8	3.3±0.7
純水＋OF	78.0±2.9	64.8±1.4
純水	79.1±5.0	77.1±2.9
10%過酸化水素	28.4±1.4	30.2±1.1
プロパノール	49.4±2.2	46.2±2.6

サンプル寸法：厚さ 1.0mm、幅 2.5mm、長さ 147mm

3 時間の超純水浸漬の前後で顕著な水素濃度差はなく（純水とコンパウンド OF を用いた遠心バレル研磨を施した場合に超純水浸漬で水素濃度が大きく下がっているが、これは OF が水素を含むためと考えている。）、水素フリー遠心バレル研磨後に水洗を行っても問題がないことが分かった。こうした結果を踏まえ、空洞は水素フリー遠心バレルの後に蓋をしたまま（空洞内は空気）空洞内表面が濡れたままの状態で野村鍍金に持ち込み、超純水で空洞内面をすすいだ後に化学研磨（50㎜）した。ここで遠心バレル研磨が終了してから野村鍍金での処理を開始するまでにかかった時間は約 3 時間、超純水ですすぐのに要した時間は 2、3 分であった。

化学研磨した後、超純水高圧洗浄（1 時間）を施し、空洞性能を測定した。結果を図 6-5 に示す。急冷後 1.5K での高電界性能試験結果（レファレンス・データ：○）と、その後 100K に 16 時間曝し同様の測定をした結果（●）が示されている。100K に曝した後でも Q 値の劣化が全くなく、水素病が起きていないことが確認された。

図 6-5 では加速電界 5MV/m 以上で 100K に曝した後の方がむしろ Q 値が高い。レファレンス・データでは高電界測定中に起こるマルチパクタリング中に起こるフラックス・トラッピングで Q 値が落ちたが、100K 昇温ではエイジング効果が残っておりマルチパクタリングが起きなかったと考えられる。RF プロセシングによりマルチパクタリングが克服されるが、その効果はその後の 200K 以下のウォームアップでは記憶される。その後の測定では、空洞が一度常伝導状態に戻されるので、フラックス・トラッピングが消失しその効果が消え Q 値が向上（回復）する。

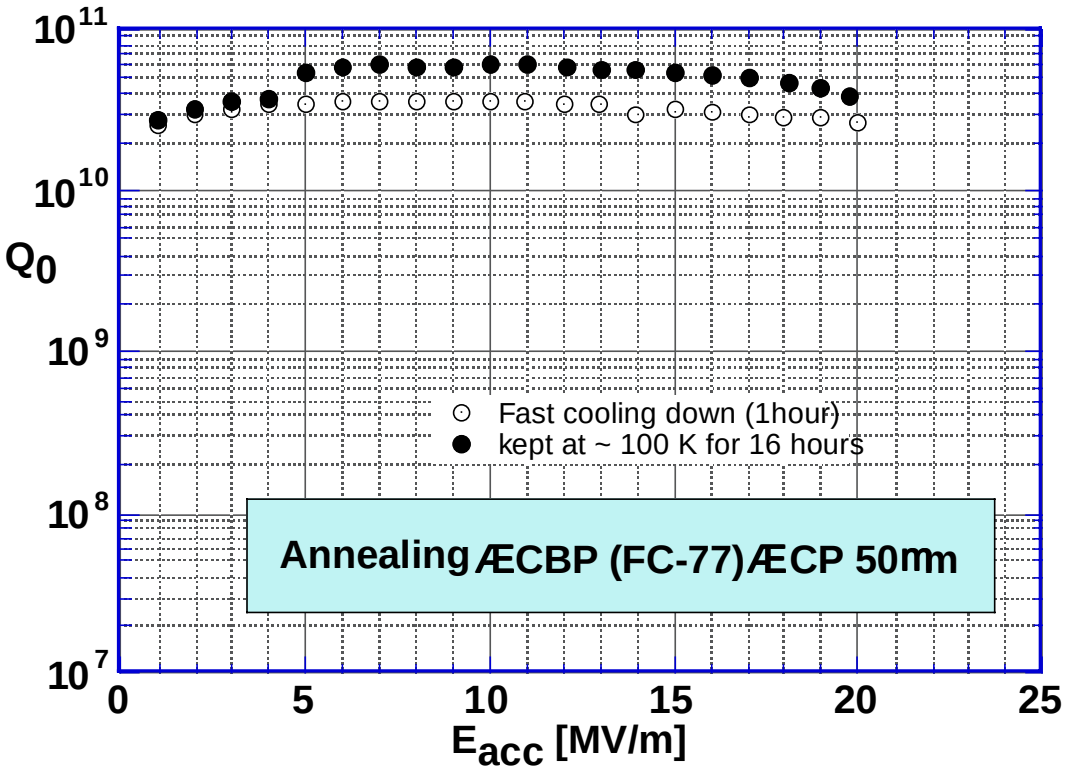

図 6-5.　水素フリー遠心バレル研磨＋化学研磨による
水素病試験結果

さて、この結果は水素病フリーの表面処理を目指す我々の研究にとって、水素フリー遠心バレル研磨の開発に次ぐ大きな成果となった。トータルで水素病フリーの表面処理法を見つけたことになる。しかし、化学研磨では 30MV/m 以上の高電界性が保証されないので、我々はあくまでも電解研磨との組合せによる水素フリーな表面処理方法の確立を目指した。そのためには、化学研磨と電解研磨の違いを理解することが必要である。

化学研磨のプロセスを考えると、ニオブは化学研磨液と接触するだけで研磨される。この研磨プロセスは、ニオブ表面での酸化膜の形成とその溶解である。一方で電解研磨では電解研磨液と接触させるだけでなく電圧を印加することが必要である。電解研磨では電圧を印加して初めて酸化膜が形成される。既に 6.5 節で見たように遠心バレル研磨でも酸化作用が水素吸蔵阻止に効果のあることが分かっている。

一方、電解研磨では研磨を開始する前に電圧をかけないままで空洞が研磨液に浸っている時間がある。最初は液入れの時である。空洞内の所定のレベルまで研磨液をため液量を調整する工程があり、

この間は電圧がかけられていない。また、遠心バレル研磨後の最初の電解研磨液は砥粒などで汚染されるため、この汚染を除去するために電解研磨の始めの 1~2mm は研磨液を循環させずに行い、この時の液を廃棄している（プレ電解研磨）。研磨液を循環させないことより、研磨の反応熱により空洞内の液温は 37℃に上昇し、液廃棄までの間この温度の上昇した研磨液に空洞は通電しない状態で接していた。サンプルでこのプレ電解研磨を模擬したところ、次章に詳しく述べるが水素吸蔵が確認された。プレ電解研磨で水素吸蔵が起ったと考えられる。機械研磨キズを初めに酸化させることが重要と考えられた。

参考文献

[6-1] T. Higuchi et al., ”CENTRIFUGAL BARREL POLISHING OF L-BAND NIOBIUM CAVITIES”, Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity, to be published (2001)

[6-2] T. Higuchi and K. Saito, ”HYDROGEN ABSORPTION IN ELECTROPOLISHING OF NIOBIUM”, AIP CONFERENCE SERIES, Proc. of the International Workshop on Hydrogen in Materials and Vacuum Systems, to be published (2002)