

9. Hydrogen Absorption of Nb Material

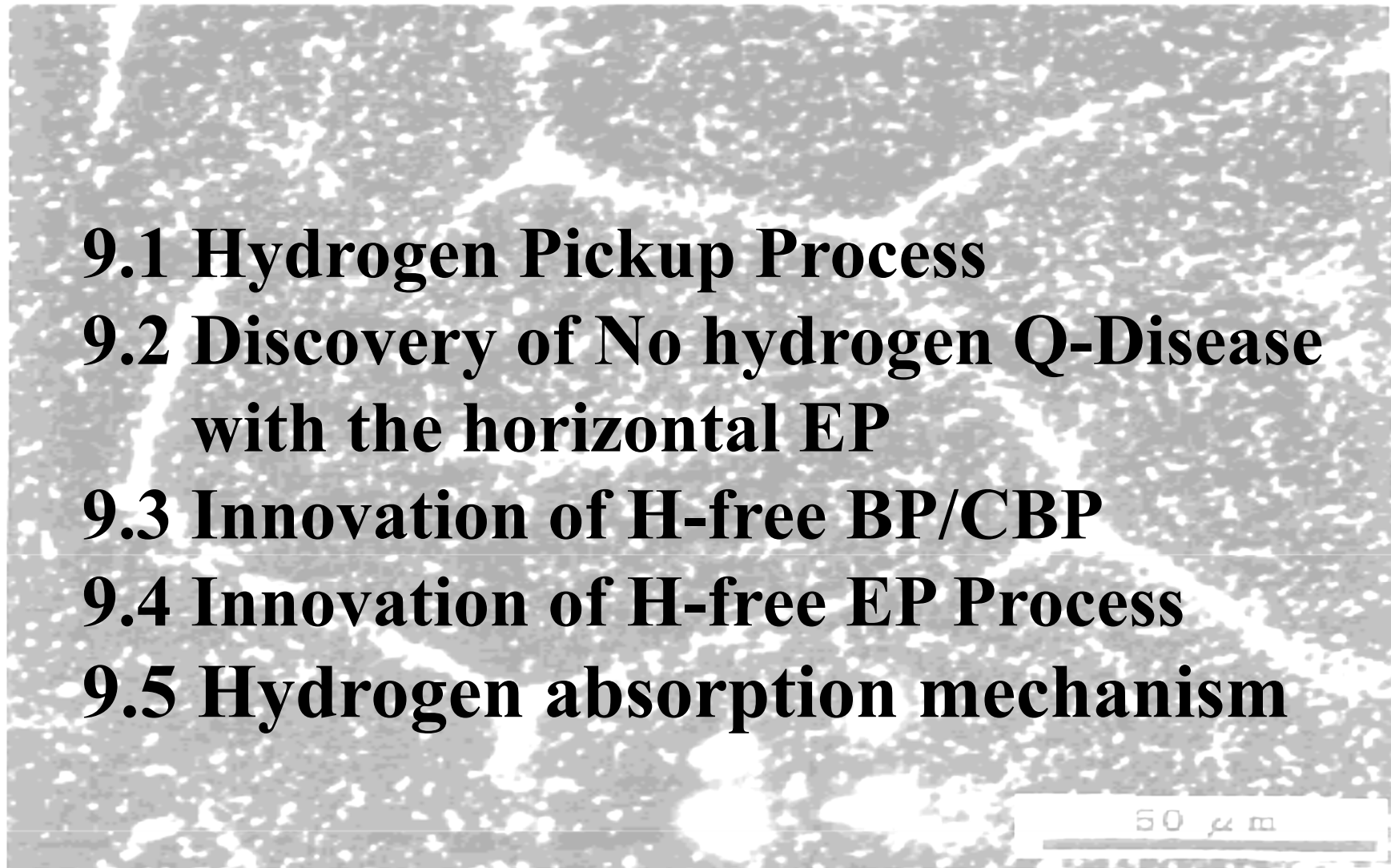
9.1 Hydrogen Pickup Process

**9.2 Discovery of No hydrogen Q-Disease
with the horizontal EP**

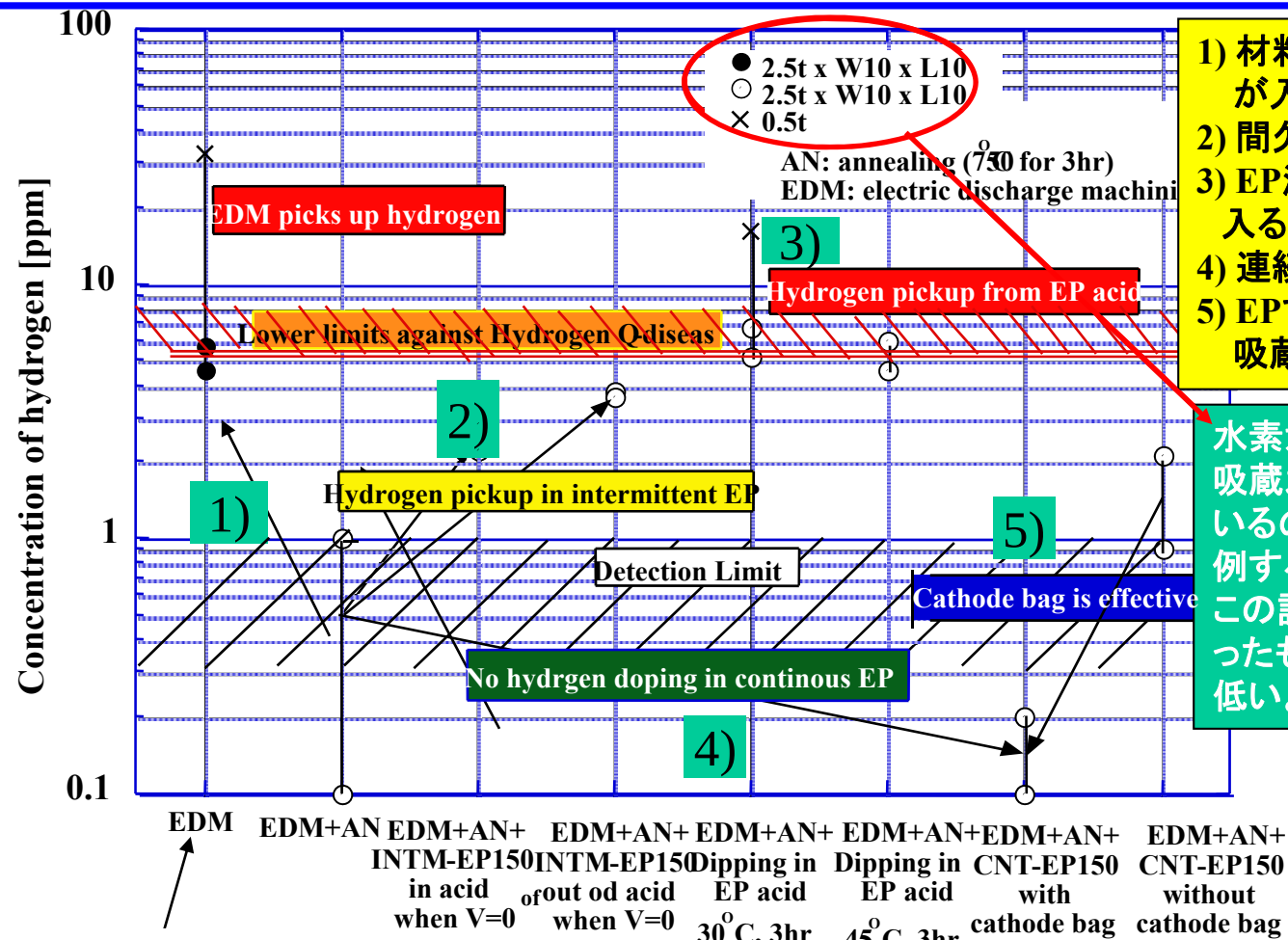
9.3 Innovation of H-free BP/CBP

9.4 Innovation of H-free EP Process

9.5 Hydrogen absorption mechanism



9.1 Hydrogen Pickup Processes



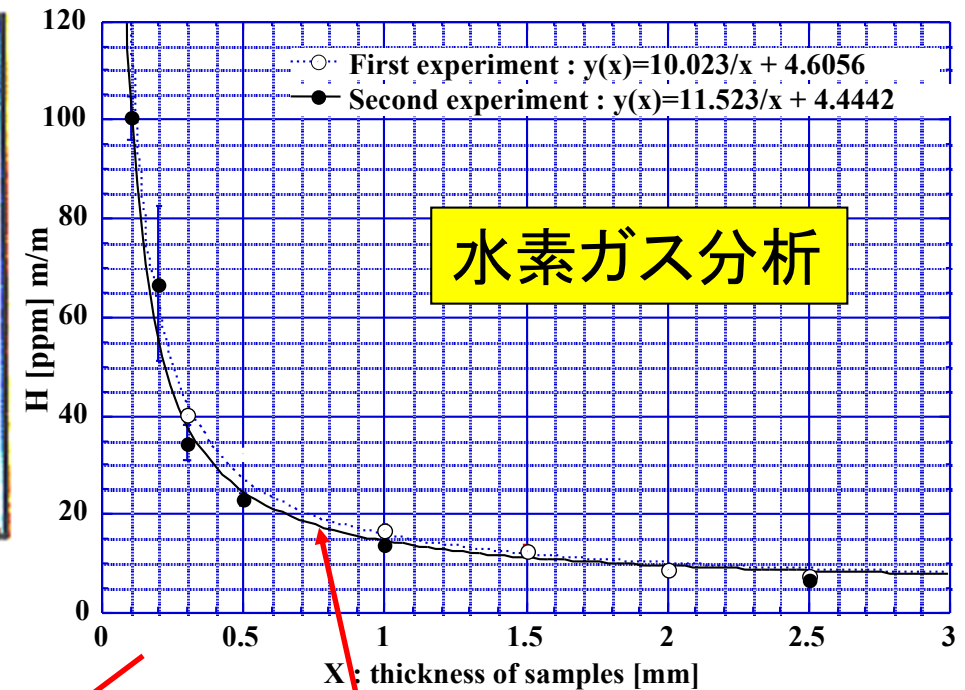
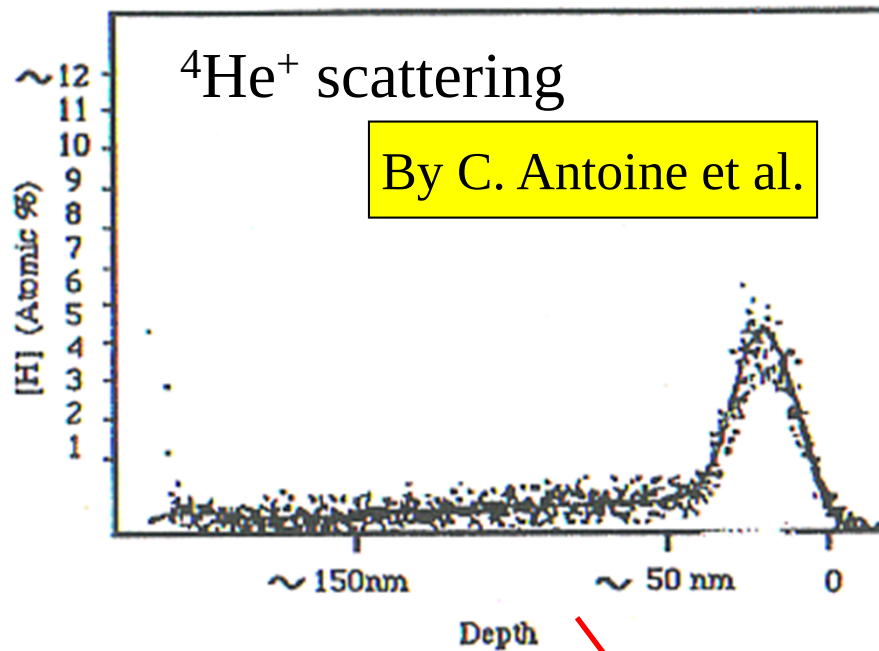
- 1) 材料カッティング(EDM)で水素が入る。
- 2) 間欠EPで水素が入る。
- 3) EP液に浸けとくだけで水素が入る。
- 4) 連続EPでは水素が入らない。
- 5) EPでカソードバッグは水素の吸蔵を抑える効果がある。

水素ガス濃度分析の結果は、吸蔵水素がニオブ表面に局在しているので、サンプルの厚みに逆比例する(次頁を見よ)。この試験はそれを理解する前に行ったものであり、分析感度がやや低い。

サンプル作り

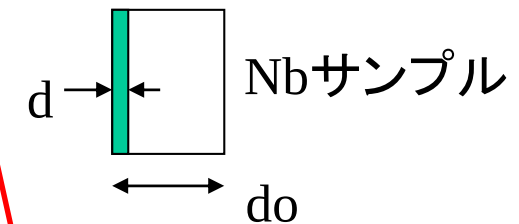
Cutting: EDM(Electric Discharge Machine)

Trapping Site of Hydrogen



吸蔵水素はニオブ表面に局在する。

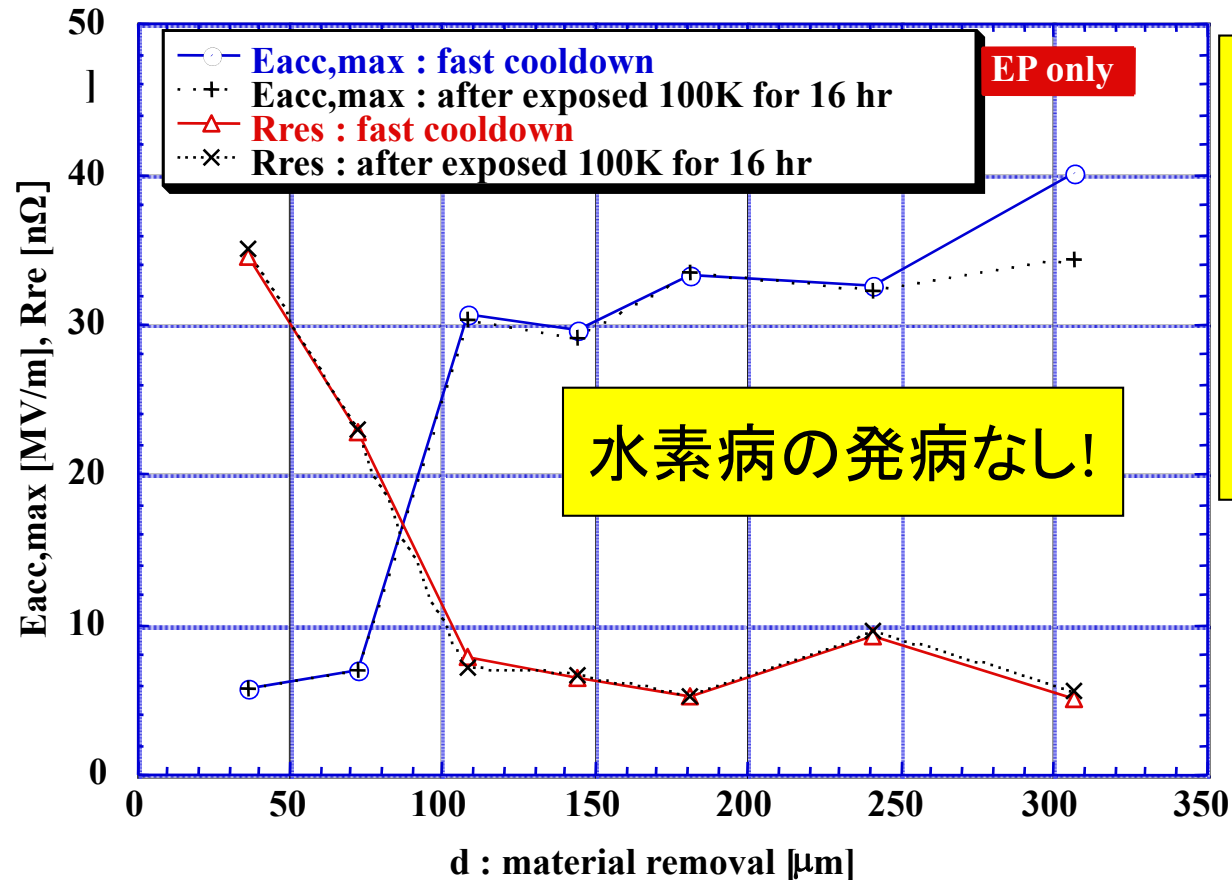
Hydrogen is trapped in the top surface layer.
Surface defects might be a trapped center.



$$W = \frac{aSd}{Sd_0\rho} = \frac{ad}{\rho} \cdot \frac{1}{d_0}$$

水素が表面に局在していれば、ガス分析結果はサンプル厚みに逆比例する。

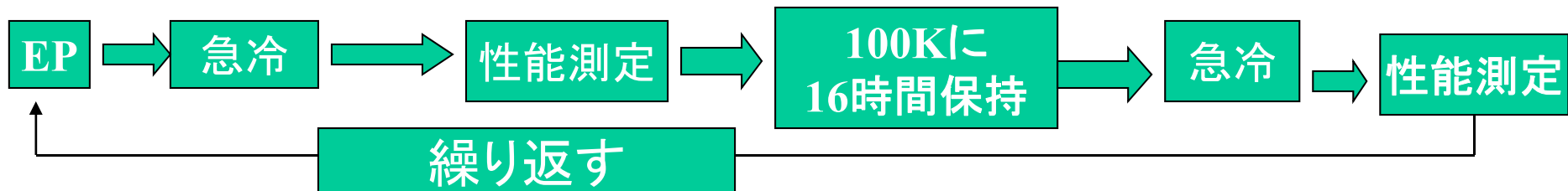
9.2 Discovery of No Hydrogen Q-Disease with the horizontal EP



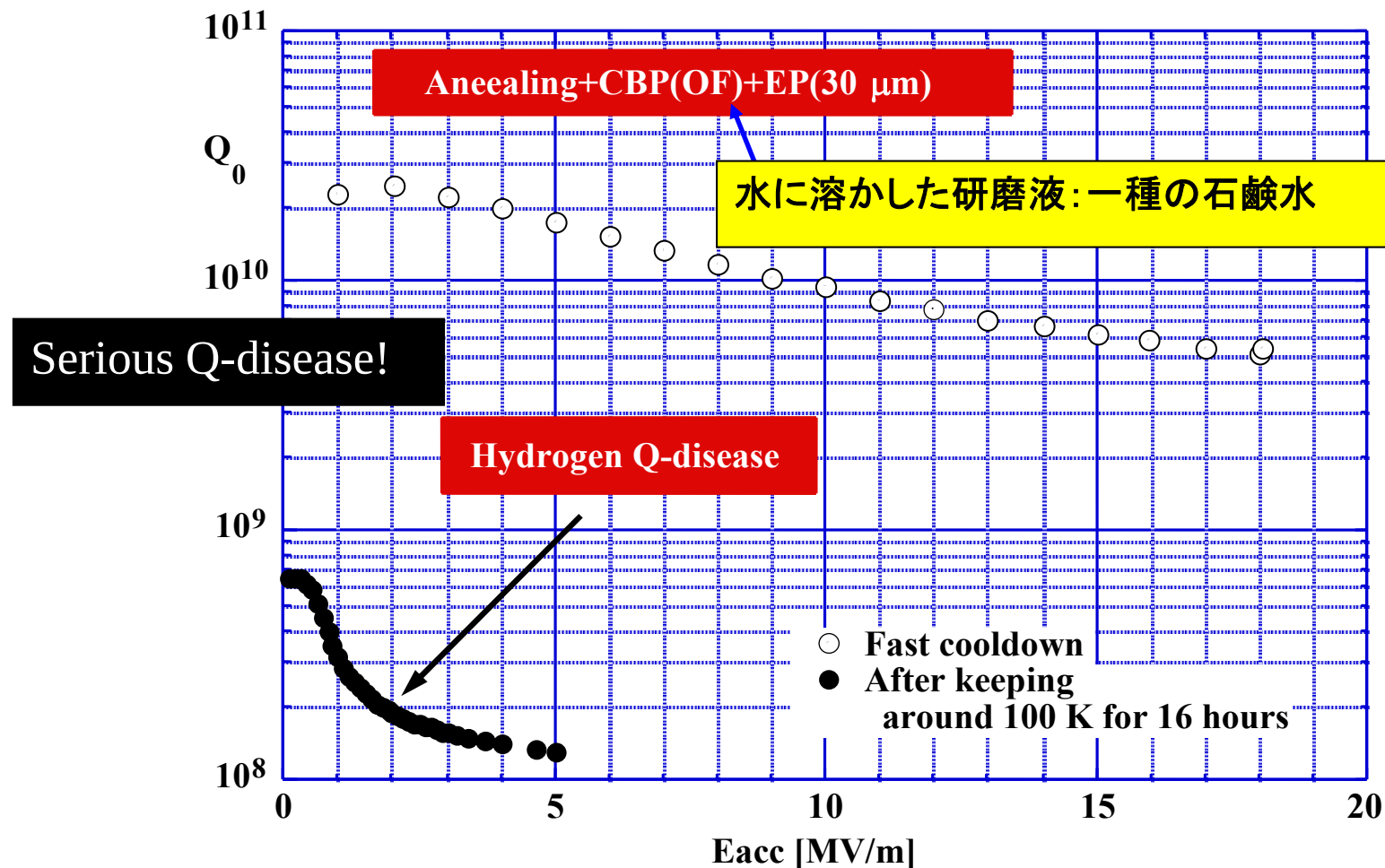
新製作したニオブ空洞で、EPの研磨量を増やしながらか空洞性能を測定し、水素病の発症を調べた。

EPの前処理として機械研磨を一切行わず。

100Kに16時間曝しても、水素病が発症せず。



Hydrogen Absorption by CBP(OF)+EP



横型連続EPは、ニオブは水素を吸蔵しない。
この水素病は、CBP中に水素が吸蔵されることを意味する。

Gas Analysis of Nb Samples with CBP

Process	H Concentration [ppm]
CBP (no solvent)	10.9 ± 0.8
CBP (water)	79.1 ± 5.0
CBP (water+detergent)	78.0 ± 2.9
CBP (10% H_2O_2)	28.4 ± 1.4
CBP (non water propyl-alcohol)	49.4 ± 2.2

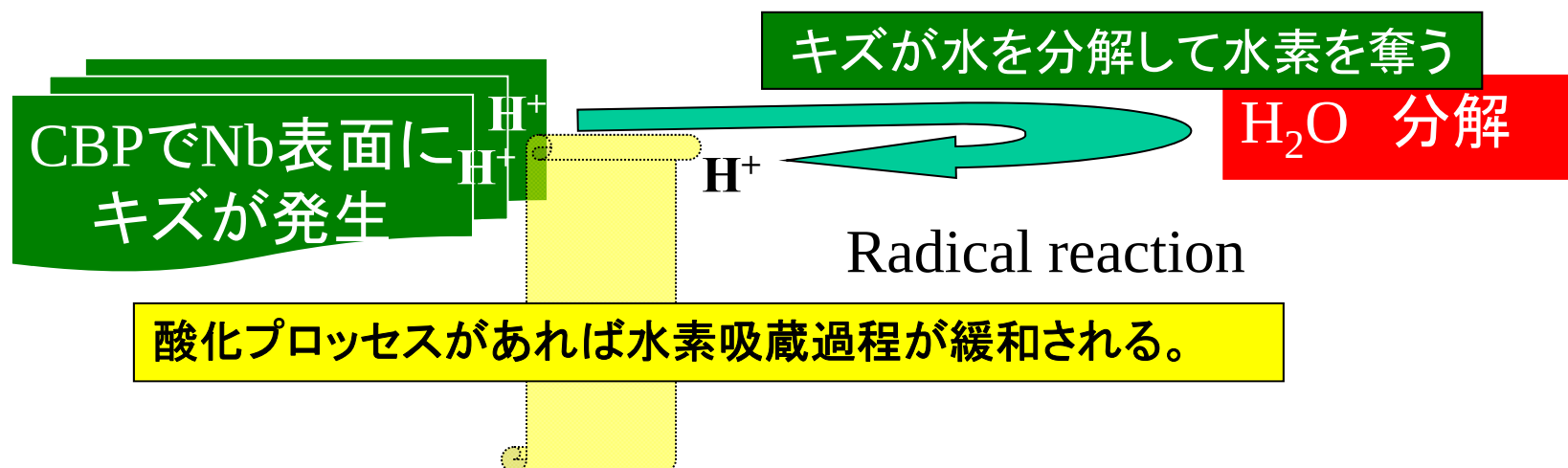
水が無いと吸蔵水素が少ない。

水が入っていると吸蔵水素が多い。

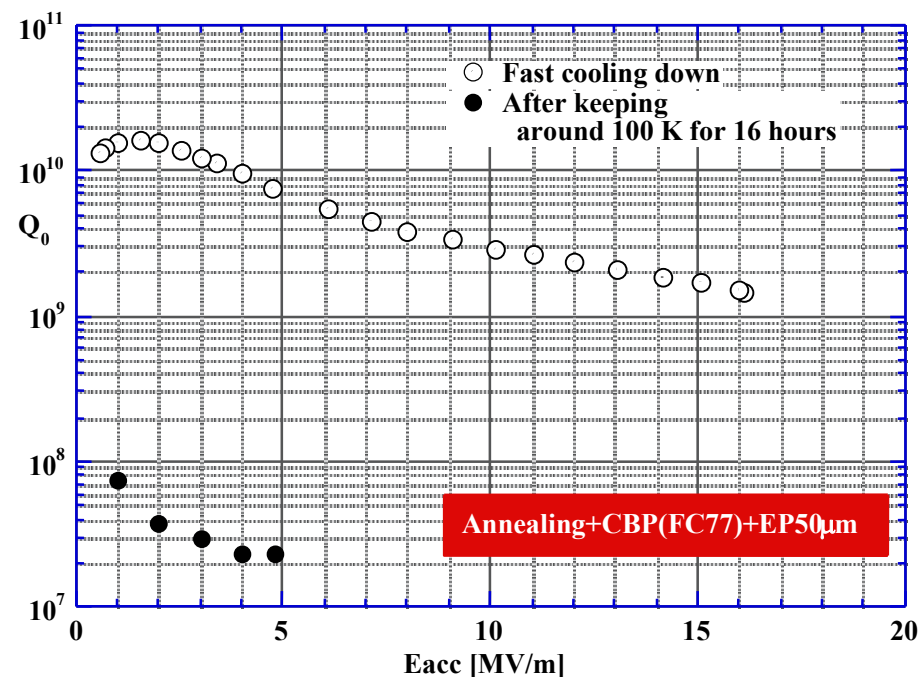
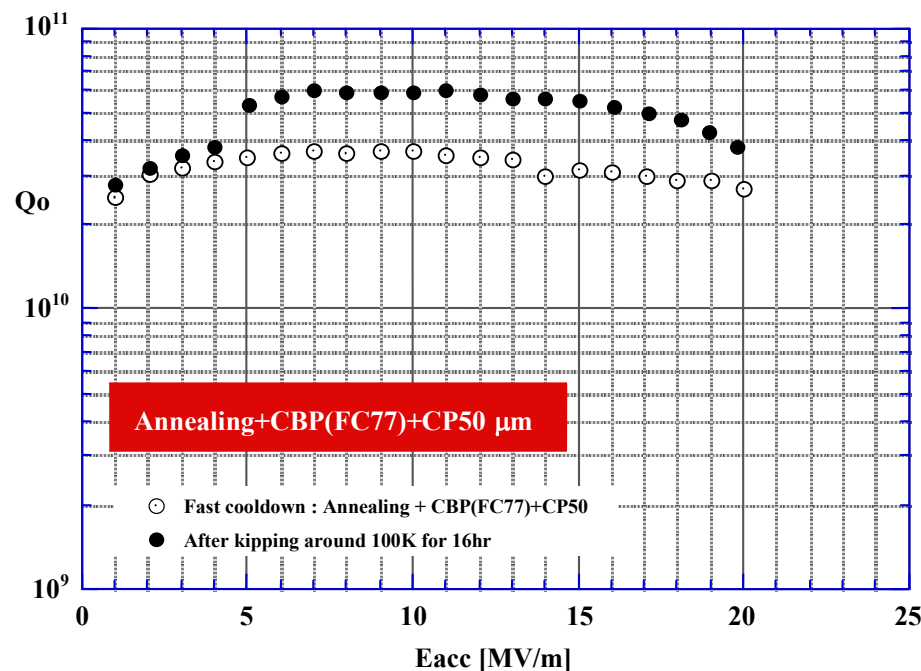
酸化性があると吸蔵水素が減る。

- 1) サンプルの水素ガス分析でもCBPで水素吸蔵が起ることを確認した。
- 2) CBP中、ニオブ表面が水に接しなければ吸蔵水素量は著しく少ない。
- 3) 酸化性の強い液体を使ったCBPでは、吸蔵水素量は少ない。

この結果から持つ水素吸蔵のイメージ



Innovation of H-free CBP



The innovation succeeded with CP but not EP.

ニオブサンプルによる水素ガス分析結果

水素を一切含まない溶液の使用

Process	H Concentration [ppm]	Comment
CBP (FC77)	4.60 ± 0.80	FC77(3M-florinert):C₈F₁₈+C₈F₁₆O
CBP(FC77)+EP50 μm	58.10 ± 2.95	Hydrogen Q-disease by cavity test
CBP (FC77)+CP50μm	1.02 ± 0.060	No Hydrogen Q-disease by cavity test
Annealing (750 $^{\circ}\text{C}$, 3hr)+EP50 μm	5.02 ± 1.72	No hydrogen Q-disease by cavity test

Hydrogen Pickup During the Pre-EP

Heavy Hydrogen Q-disease happens in the Cavity Preparation Process:

Annealing + CBP(FC77)+Pre-EP(2 μ m)+EP(50 μ m)

Removed abrasive contamination

Not continuous EP

No acid circulation $\rightarrow$ High Temperature

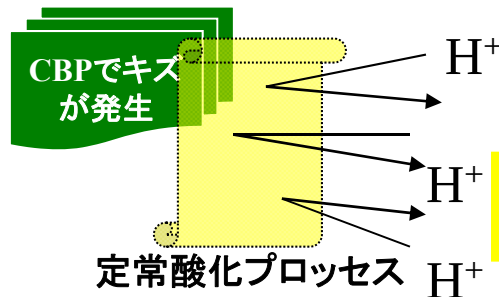
ニオブサンプルによる水素ガス分析結果

Process	H Concentration [ppm]	Comments
CBP (FC77) +EP50 μ m	3.62 $\pm$ 1.68	Hydrogen Q-disease by cavity test Pre-EP might pick up hydrogen.
CBP(FC77)+Pre-EP(30°C)3.25 μ m	5.80 $\pm$ 0.64	Pre-EP picks up hydrogen.
CBP(FC77)+Pre-EP(37°C)3.25 μ m	16.71 $\pm$ 3.43	Much more hydrogen is picked up at the higher temperature.

Pre-E工程で水素が入る。特に液温度が高いと入り易い。この工程で水素が一度入ってしまうと、その後に多量EPしても吸蔵水素は研磨除去できない。

Innovation of H-Free EP Process

Why CP has no H-problem after CBP(FC77) ?



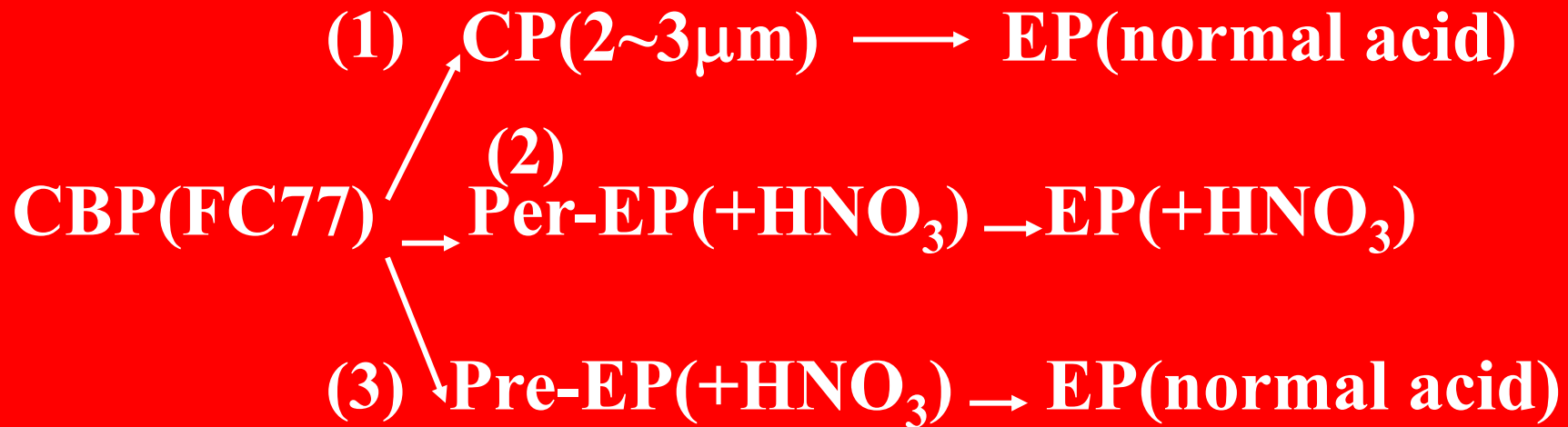
The continues oxidization process might passivate the hydrogen doping.

How about dropping nitric acid in the EP acid ?

Process	H concentration [ppm]	Comments
CBP(FC77)+EP(+1500ppm HNO ₃)	0.5 ± 0.03	EP 100μm 硝酸添加量(60%) 10cc for 4ℓ EP acid
CBP(FC77)+EP(+150ppm HNO ₃)	1.0 ± 0.4	EP 100μm 硝酸添加量(60%) 1cc for 4ℓ EP
CBP(FC77)+EP(+15ppm HNO ₃)	1.7 ± 0.2	EP 110μm 硝酸添加量(60%) 0.1cc for 4ℓ EP acid

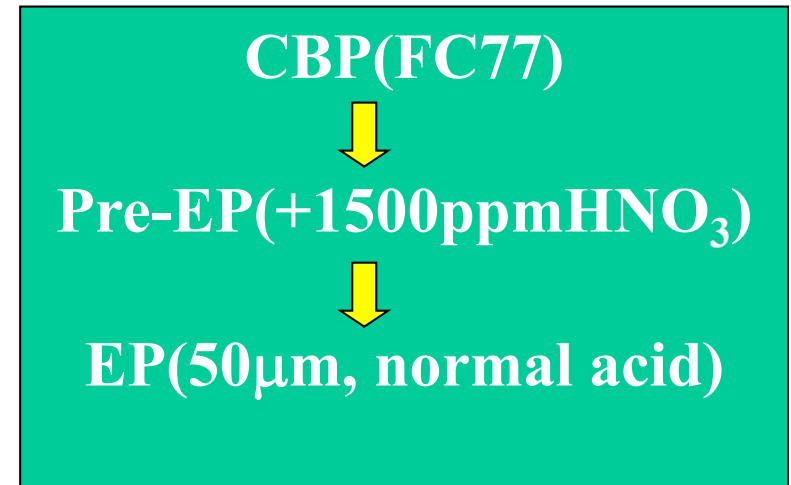
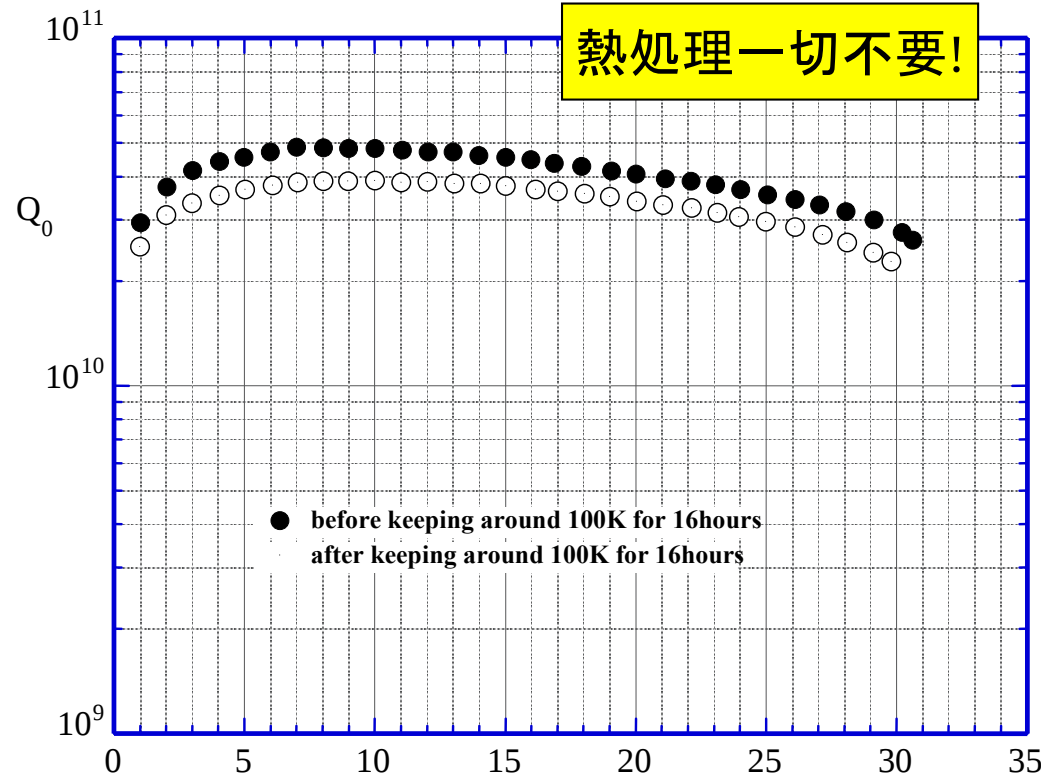
Pre-EP Process	H concentration [ppm]
CBP(FC77)+Pre-EP(+ 0 ppm HNO ₃)	8.6 ± 1.2
CBP(FC77)+Pre-EP(+1500ppm HNO ₃)	2.8 ± 1.8

H-Problem Free Preparations



研磨液の廃液処理の対処の容易性、
高電界の実績から、
(3)が最も有望。

A H-problem Free Process: BCP(FC77)+ Pre-EP (+1500ppm HNO₃)+EP(50μm, normal acid)



超伝導ニオブ表面処理工程から処理時間、コストのかかる真空熱処理を一切省いた極めて簡単な処理工程が原理実証された。今後、40MV/mの高電界での実証が必要。

Recent Result of Hydrogen Absorption during EP

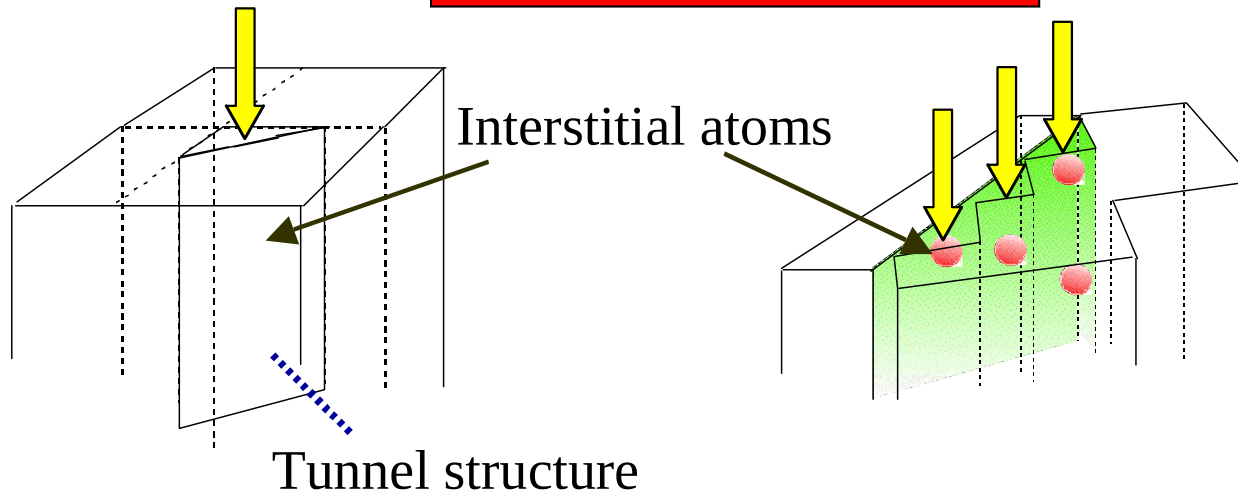
- 1) 横型連続EPは、“水素問題がないはず”と考えていたが、TRISTAN R&Dでは建設スケジュールに切迫により、最終確認に至らず。確実と思われた”水素素脱ガスアニール工程”を採用した。
- 2) 最近、サンプルテストと空洞試験で ”横型連続EPでは水素問題がない”ことが実証された。
- 3) バレル研磨のような機械研磨では、研磨液に水素を含む溶剤を使うと水素を吸蔵する。それは、後工程で研磨除去できない。
- 4) 従来のPre-EP工程で水素を吸蔵する。硝酸を少量添加したEP液でPre-EPを行うと水素の吸蔵は著しく抑えられる。その後、従来の多量EPを施しても水素病は起こらない。

吸蔵水素はニオブ表面に局在する。なぜ、一度吸蔵された水素はその後の水素吸蔵のない研磨法で研磨除去出来ないのか？
水素吸蔵プロセスの解析が必要。

Hydrogen Absorption Mechanism

Channeling

By G.Katano



Hydrogen Trapping Sites by Tritium Autoradiography

By G.Katano et al.

Similar process as photography
Use tritium instead of Hydrogen

- 1 Doping tritium to sample
- 2 Make the photo emulsion layer on the specimen
- 3 Tritium decays
$$\text{H} \rightarrow \text{He} + \text{e}^- + \bar{\nu}$$
- 4 β -rays hits photo emulsion
- 5 After development silver grains remain
- 6 Observe silver grains using SEM(scanning electron microscopy) or TEM(transmission electron microscopy)

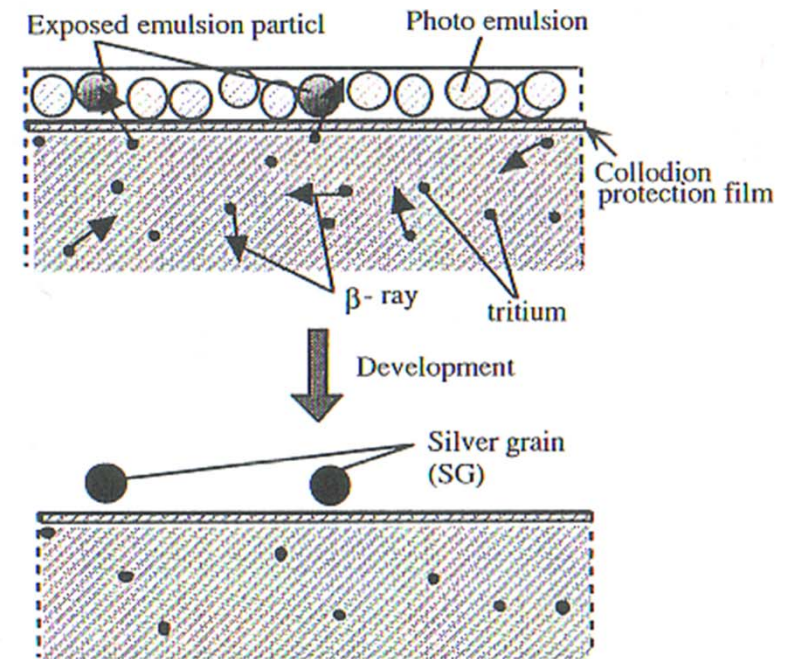
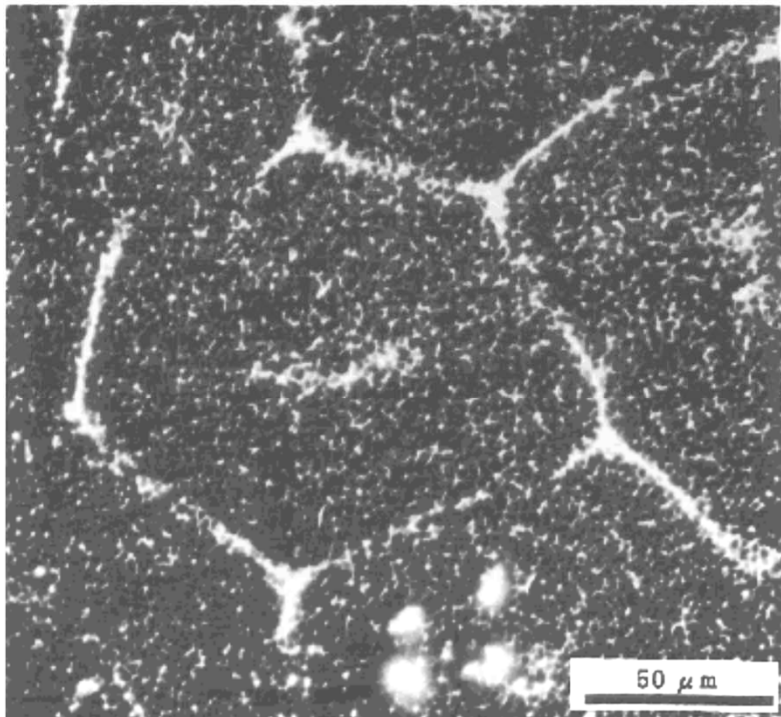
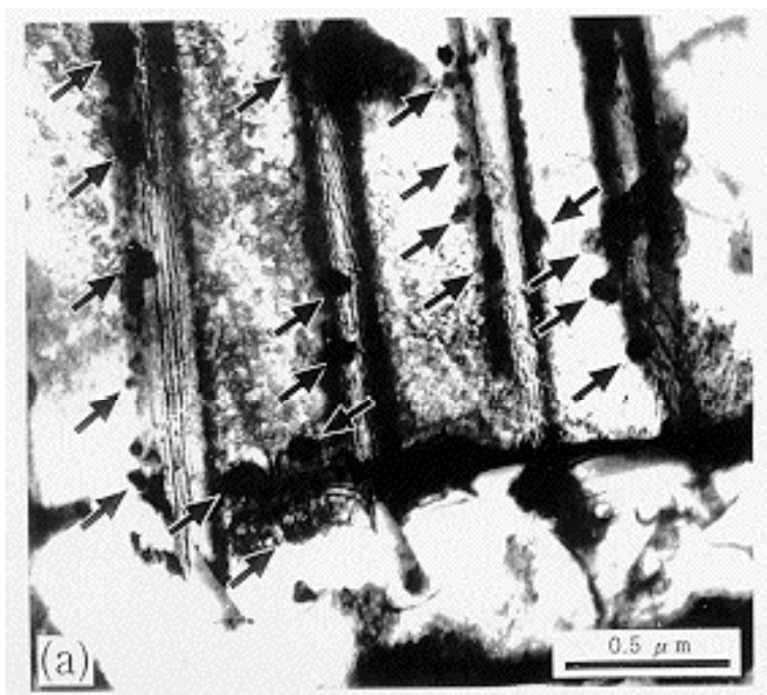


FIGURE 4. Principles of tritium autoradiography on metal specimen.

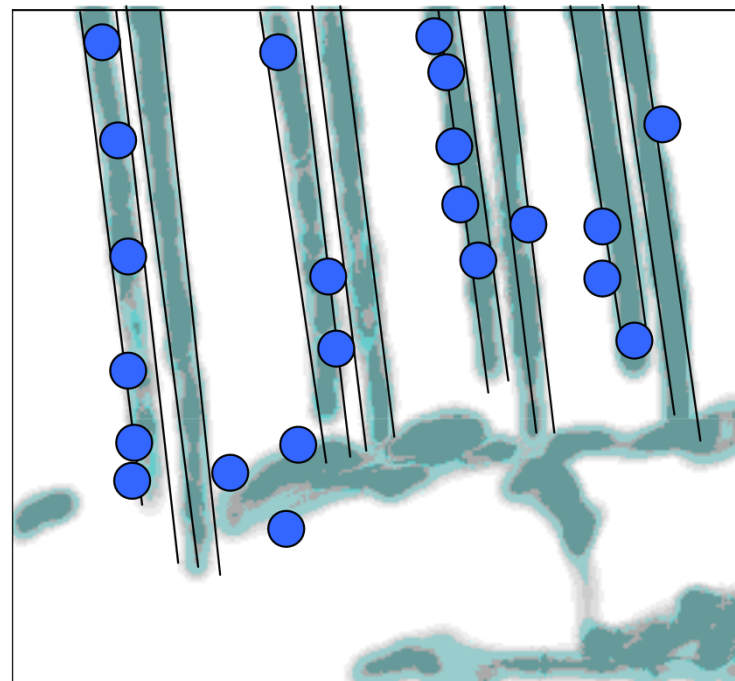


結晶粒界および結晶中にトラップされたTritium
(超硬鉄)

Visual Observation of Hydrogen Tapping Sites by Tritium Autoradiography



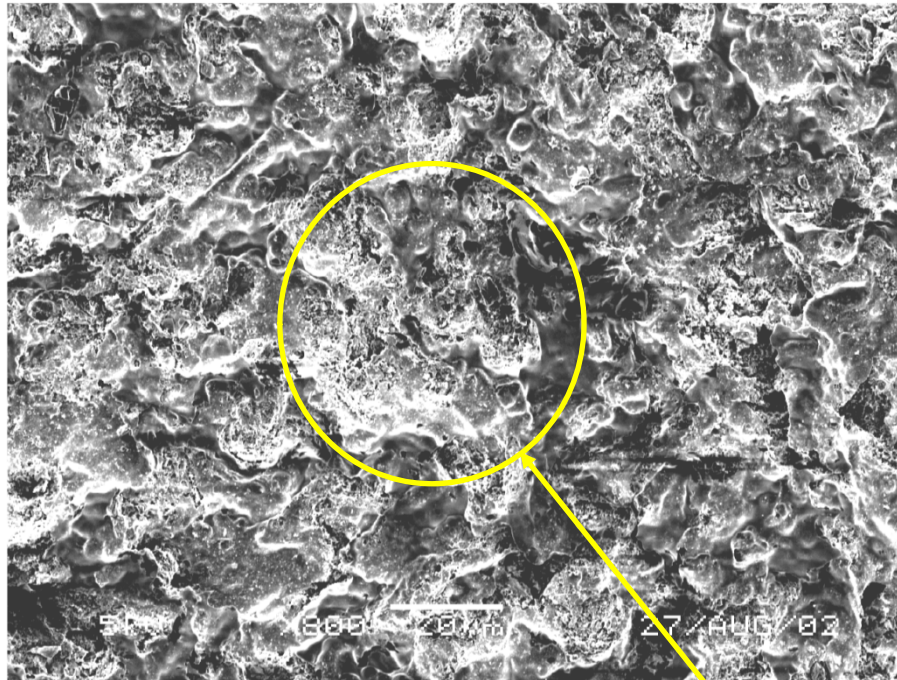
TEM image



Ceramic不純物の回りに析出したTritium: 超高鉄

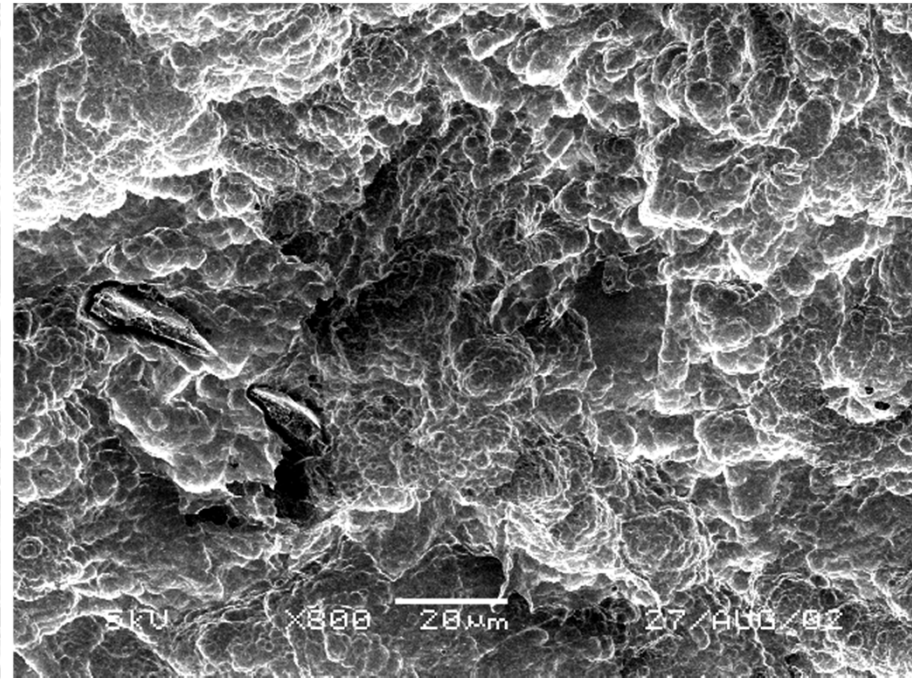
Hydrogen Absorption on Nb Surface Defects

CBP+EP 1 μ m



SEM image

CBP+CP 3 μ m



SEM image

少量EPではポーラスな表面構造が観察される。
ここに水素が吸蔵されていると考えられる。

水素吸蔵モデル

defect layer
→ t ← material removal

仮定: 欠陥の深さ方向に対する分布

$$N_d(x) = N_d^0 \cdot e^{-\frac{x}{\alpha}}$$

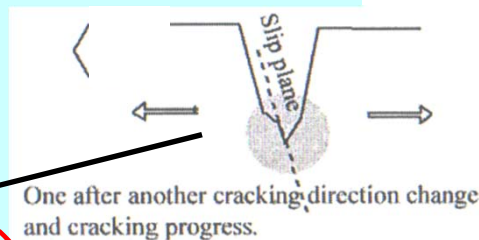
defect trapping

(1) Defect trapping

吸蔵水素量: C_H

表面に残っている欠陥の数に比例

$$C_H(w/w) \propto \frac{N_d}{L-t} \propto \frac{\exp(-\frac{t}{\alpha})}{L-t}$$



(2) Defect trapping to channeling

channeling

除去した欠陥の数に比例

$$C_H(w/w) \propto \frac{\int_0^t N_d \cdot dx}{L-t} = \frac{\int_0^t \exp(-\frac{x}{\alpha}) \cdot dx}{L-t} = \frac{[1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}]}{L-t}$$

No defect case

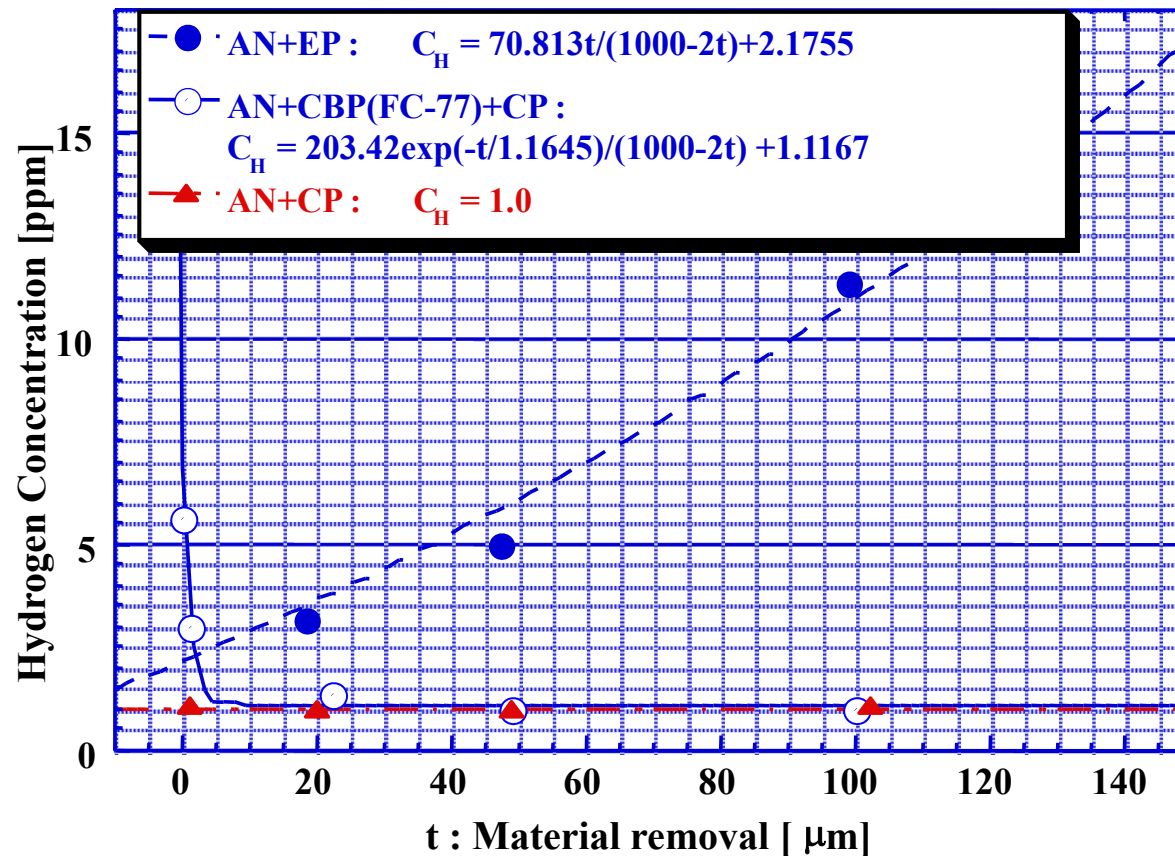
(3) Channeling

channeling

研磨量に比例

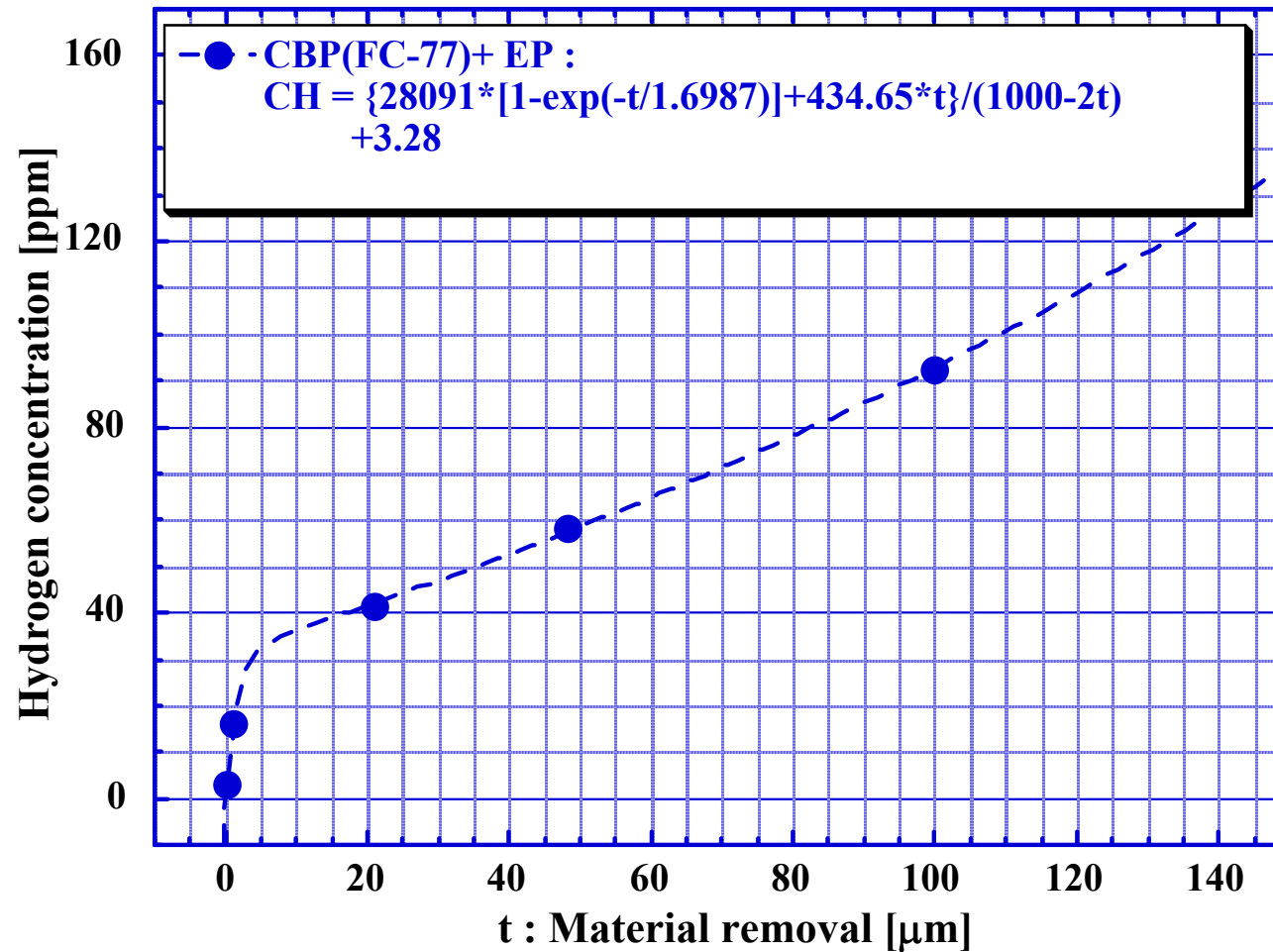
$$C_H(w/w) \propto \frac{t}{L-t}$$

Hydrogen Absorption on CP and EP



- 1) アニールされたニオブサ ンプルでは、CPは水素を 吸蔵しない。
- 2) アニールされたニオブサ ンプルでは、EPではchanneling吸蔵が起きる。
- 3) CBP後のCPでは defect trappingが起きている。

Hydrogen Absorption by CBP+EP(normal acid)



CBP+EP(normal acid)では、defect trapping to channelingとchannelingによる水素吸蔵プロセスが存在する。

Hydrogen Absorption in Various Mechanism

Preparation	Defect Trapping $C_1' \cdot \exp(-\frac{x}{\alpha})$	Defect trapping to Channeling $C_1 \cdot \int_0^x \exp(-\frac{x}{\alpha}) dx$	Channeling $C_2 \cdot x$	Comments
CBP(FC77)+EP(normal)	NO	YES ($\alpha=1.7\mu\text{m}$)	YES	Defects
CBP(FC77)+CP	YES ($\alpha=1.2\mu\text{m}$)	NO	NO	Defects Stationary oxidation process
Annealing+EP(normal)	NO	NO	YES	NO defect
Annealing+CP	NO	NO	NO	NO defects

硝酸のような酸化剤は、金属の表面欠陥を酸化し、水素をdefect tappingさせる。
また、酸化によってchannelingの入口をcloseし、水素侵入を防ぐ。

9. Summary

- トリスタン時からの電解研磨に於ける水素のニオブ中への吸蔵問題は、かなり理解された。
- 機械研磨等で表面傷が発生する場合、水素が吸蔵され易い。バレル研磨では、水が分解されニオブ中に入る。水素を含まない溶液に代えることで、バレル研磨工程での水素吸蔵を防ぐことができる。
- また、Pre-EPでも水素が吸蔵され易い。
- 少量の硝酸を添加した電解研磨液を使うと水素の吸収を防ぐことができる事が分かった。